ΕΦΗΜΕΡΙΣ ΤΗΣ ΚΥΒΕΡΝΗΣΕΩΣ

ΤΗΣ ΕΛΛΗΝΙΚΗΣ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑΣ

ΤΕΥΧΟΣ ΔΕΥΤΕΡΟ **Αρ. Φύλλου 551**

18 Απριλίου 2007

ΑΠΟΦΑΣΕΙΣ

Αριθμ. ΔΙΠΑΔ/οικ. 281/Φ200

Έγκριση Εθνικής Τεχνικής Προδιαγραφής «ΕΛΛΗΝΙΚΕΣ ΙΠΤΑΜΕΝΕΣ ΤΕΦΡΕΣ».

Ο ΥΦΥΠΟΥΡΓΟΣ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ, ΧΩΡΟΤΑΞΙΑΣ ΚΑΙ ΔΗΜΟΣΙΩΝ ΕΡΓΩΝ

Έχοντας υπόψη:

1. Το άρθρο 21 «Προδιαγραφές και Κανονισμοί Έργων» του ν. 1418/1984, περί Δημοσίων Έργων και ρυθμίσεις συναφών θεμάτων όπως τροποποιήθηκε και ισχύει.

2. Την υπ' αριθμ. 4881/19.5.2004 απόφαση (ΦΕΚ Β΄ 754/2004) του Πρωθυπουργού και Υπουργού Περιβάλλοντος, Χωροταξίας και Δημοσίων Έργων περί Ανάθεσης αρμοδιοτήτων του Υπουργού Περιβάλλοντος, Χωροταξίας και Δημοσίων Έργων στους Υφυπουργούς Περιβάλλοντος, Χωροταξίας και Δημοσίων Έργων.

3. Τις διατάξεις του άρθρου 90 του κωδικοποιητικού διατάγματος π.δ. 63/2005 (ΦΕΚ Α΄ 98) Κυβέρνηση και Κυβερνητικά Όργανα και το γεγονός ότι δεν προκαλείται δαπάνη σε βάρος του κρατικού προϋπολογισμού από τις διατάξεις της παρούσας, αφού είδαμε:

1. Το σχέδιο της Εθνικής Τεχνικής Προδιαγραφής για τις Ελληνικές ιπτάμενες τέφρες που υπεβλήθη με το υπ' αριθμ. 32201/11.12.2006 έγγραφο του Τεχνικού Επιμελητηρίου της Ελλάδος.

2. Την Εθνική Τεχνική Προδιαγραφή «ΕΛΛΗΝΙΚΕΣ ΙΠΤΑΜΕΝΕΣ ΤΕΦΡΕΣ» όπως τελικά διαμορφώθηκε σε συνεργασία με την ομάδα εργασίας του ΤΕΕ, και επειδή:

1. Παράγονται μεγάλες ποσότητες ιπτάμενης τέφρας στους ατμοηλεκτρικούς σταθμούς της χώρας.

2. Είναι σκόπιμη η εκμετάλλευση του προϊόντος για χρήση στο σκυρόδεμα και τα προϊόντα αυτού ως πρόσμικτο.

3. Η χρήση των ιπτάμενων τεφρών υπαγορεύεται από λόγους τόσο οικονομικούς όσο και περιβαλλοντικούς, αφού είναι σύμφωνη με τις αρχές της αειφόρου και βιώσιμης ανάπτυξης.

4.Υπάρχει υπερπεντηκονταετής ερευνητική εμπειρία χρήσης των ελληνικών τεφρών στο σκυρόδεμα και έχουν γίνει επιτυχείς πιλοτικές εφαρμογές στην κατασκευή οδοστρωμάτων και προκατασκευασμένων στοιχείων σκυροδέματος.

5. Η προγραμματισμένη κατασκευή μεγάλων έργων υποδομής στην επόμενη δεκαετία στην Ελλάδα είναι δυνατόν να αποτελέσει ευρύ πεδίο εφαρμογής

6. Από τις διατάξεις αυτής της απόφασης δεν προκαλείται δαπάνη εις βάρος του Κρατικού Προϋπολογισμού, αποφασίζουμε:

1. Εγκρίνουμε την Εθνική Τεχνική Προδιαγραφή «ΕΛΛΗΝΙΚΕΣ ΙΠΤΑΜΕΝΕΣ ΤΕΦΡΕΣ» με σκοπό την αξιοποίηση της ελληνικής τέφρας υψηλής περιεκτικότητας σε ασβέστιο και με αποκλειστικό πεδίο εφαρμογής της στα κονιάματα, στα ενέματα και στα άοπλα στοιχεία κατασκευών, όπως αυτά ορίζονται και εξειδικεύονται στο πεδίο εφαρμογής της προδιαγραφής αυτής.

2. Η προδιαγραφή αυτή τίθεται σε ισχύ 6 μήνες μετά τη δημοσίευσή της στην Εφημερίδα της Κυβερνήσεως.

3. Η απόφαση αυτή και η Εθνική Τεχνική προδιαγραφή «ΕΛΛΗΝΙΚΕΣ ΙΠΤΑΜΕΝΕΣ ΤΕΦΡΕΣ» υψηλής περιεκτικότητας σε ασβέστιο, να δημοσιευθεί στην Εφημερίδα της Κυβερνήσεως.

Αθήνα, 2 Απριλίου 2007

Ο ΥΦΥΠΟΥΡΓΟΣ

ΘΕΜ. ΞΑΝΘΟΠΟΥΛΟΣ

ΕΘΝΙΚΗ ΤΕΧΝΙΚΗ ΠΡΟΔΙΑΓΡΑΦΗ
Hellenic National Specification

ΕΛΛΗΝΙΚΕΣ ΙΠΤΑΜΕΝΕΣ ΤΕΦΡΕΣ
Greek fly ashes

Αθήνα, Ιανουάριος 2007

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

8. Υπολογισμοί
9. Συμπληρωματικές πληροφορίες

Παράρτημα Β3β: Προσδιορισμός ολικού θείου σε δείγματα ΙΤ

1. Σκοπός
2. Περίληψη
3. Πρότυπα αναφοράς
4. Πεδίο εφαρμογής
5. Εξοπλισμός
6. Αντιδραστήρια
7. Διαδικασία

7.1 Προετοιμασία της συσκευής
7.2 Βαθμονόμηση του συστήματος ανίχνευσης υπερύθρων
7.3 Διαδικασία βαθμονόμησης
7.4 Περιοδικός έλεγχος απόκρισης συσκευής
7.5 Ανάλυση δείγματος

8. Υπολογισμοί

Παράρτημα Β4α: Προσδιορισμός ελεύθερου οξειδίου του ασβεστίου (CaO) σε δείγματα Ιπτάμενης Τέφρας

1. Σκοπός
2. Περίληψη
3. Πρότυπα αναφοράς
4. Πεδίο εφαρμογής
5. Εξοπλισμός
6. Αντιδραστήρια
7. Διαδικασία
8. Υπολογισμοί
9. Συμπληρωματικές πληροφορίες

Παράρτημα Β4β: Προσδιορισμός υδροξειδίου του ασβεστίου $Ca(OH_2)$ σε δείγματα ενυδατωμένης ΙΤ με θερμοσταθμική ανάλυση

1. Σκοπός
2. Περίληψη
3. Πρότυπα αναφοράς
4. Πεδίο εφαρμογής
5. Εξοπλισμός
6. Αντιδραστήρια
7. Διαδικασία

7.1 Μέτρηση δείγματος
7.2 Μέτρηση τυφλού δείγματος
7.3 Περιοδικός έλεγχος της μεθοδολογίας

8. Υπολογισμοί
9. Συμπληρωματικές πληροφορίες

Παράρτημα Β5α: Διαλυτοποίηση δειγμάτων Ιπτάμενης Τέφρας για αναλύσεις μετάλλων

1. Σκοπός
2. Περίληψη
3. Πρότυπα αναφοράς
4. Πεδίο εφαρμογής
5. Εξοπλισμός
6. Αντιδραστήρια
7. Διαδικασία

7.1 Προετοιμασία δείγματος
7.2 Σύντηξη του δείγματος
7.3 Διαλυτοποίηση του τήγματος
7.4 Προετοιμασία τυφλού αντιδραστηρίων - διαδικασίας
7.5 Αναλύσεις Διαλυμάτων

8. Συμπληρωματικές πληροφορίες

Παράρτημα Β5β: Ανάλυση Al, Ca, Fe, Mg, K, Na και Si σε Ασβεστούχες Ιπτάμενες Τέφρες Λιγνίτη με Φασματοφωτομετρία Ατομικής Απορρόφησης

1. Σκοπός
2. Περίληψη
3. Πρότυπα αναφοράς
4. Πεδίο εφαρμογής
5. Εξοπλισμός
6. Αντιδραστήρια
7. Διαδικασία

7.1 Αργίλιο
7.1.1 Χαρακτηριστικά
7.1.2 Παρασκευή προτύπων διαλυμάτων
7.1.3 Παρασκευή αραιώσεων
7.1.4 Παρεμβολές
7.2 Ασβέστιο
7.2.1 Χαρακτηριστικά
7.2.2 Παρασκευή πρότυπων διαλυμάτων
7.2.3 Παρασκευή αραιώσεων
7.2.4 Παρεμβολές
7.3 Σίδηρος
7.3.1 Χαρακτηριστικά
7.3.2 Παρασκευή προτύπων διαλυμάτων
7.3.3
7.4 Μαγνήσιο
7.4.1 Χαρακτηριστικά
7.4.2 Προετοιμασία προτύπων διαλυμάτων της καμπύλης αναφοράς
7.4.3 Παρασκευή αραιώσεων
7.4.4 Παρεμβολές
7.5 Κάλιο
7.5.1 Χαρακτηριστικά
7.5.2 Προετοιμασία προτύπων διαλυμάτων της καμπύλης αναφοράς
7.5.3 Παρασκευή αραιώσεων
7.5.4 Παρεμβολές
7.6 Νάτριο
7.6.1 Χαρακτηριστικά
7.6.2 Προετοιμασία προτύπων διαλυμάτων της καμπύλης αναφοράς
7.6.3 Παρασκευή αραιώσεων
7.6.4 Παρεμβολές
7.7 Ολικό Πυρίτιο
7.7.1 Γενικά
7.7.2 Παρασκευή των προτύπων διαλυμάτων για την χάραξη της καμπύλης αναφοράς
7.7.3 Παρασκευή αραιώσεων από το πυκνό διάλυμα

8. Υπολογισμοί
9. Συμπληρωματικές πληροφορίες

Παράρτημα Β6: Σταθμικός προσδιορισμός αδιαλύτου υπολείμματος στο υδροχλωρικό οξύ και στο υδροξείδιο του καλίου σε δείγματα ΙΤ

1. Σκοπός
2. Περίληψη
3. Πρότυπα αναφοράς
4. Πεδίο εφαρμογής
5. Εξοπλισμός
6. Αντιδραστήρια
7. Διαδικασία
8. Υπολογισμοί
9. Συμπληρωματικές πληροφορίες

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η ιπτάμενη τέφρα αποτελεί παραπροϊόν των ατμοηλεκτρικών σταθμών, που λειτουργούν με κύριο καύσιμο τον λιγνίτη και συλλέγεται στα ηλεκτροστατικά φίλτρα των σταθμών.

Είναι σκόπιμη λοιπόν η σύνταξη αυτής της τεχνικής προδιαγραφής για εκμετάλλευση του παραπροϊόντος αυτού τόσο για οικονομικούς όσο και για περιβαλλοντικούς λόγους, με χρήση του στο σκυρόδεμα και στα προϊόντα σκυροδέματος ως πρόσμικτο.

Η ωριμότητα για την σύνταξη της τεχνικής προδιαγραφής αυτής υποδηλώνεται επίσης από τα παρακάτω:

- Έχει συσσωρευτεί ερευνητική εμπειρία μισού αιώνα από τη χρήση των Ελληνικών τεφρών στο σκυρόδεμα.
- Έχει κατασκευασθεί και λειτουργεί το Φράγμα της Πλατανόβρυσης με κυλινδρούμενο σκυρόδεμα (RCC), στο οποίο η συνδετική κονία αποτελούνταν από 80% κατεργασμένη ιπτάμενη τέφρα Πτολεμαΐδας και 20% τσιμέντο CEM I 42.5.
- Έχουν γίνει αρκετές επιτυχείς πιλοτικές εφαρμογές όπως κατασκευή οδοστρωμάτων και προκατασκευασμένων προϊόντων σκυροδέματος.
- Έχει γίνει η προαπαιτούμενη πειραματική εργασία τύπου round robin test στο πλαίσιο έργου που χρηματοδοτήθηκε από το Υπουργείο Βιομηχανίας και ανέλαβε το Εθνικό Κέντρο Έρευνας και Τεχνολογικής Ανάπτυξης / Ινστιτούτο Τεχνολογίας και Εφαρμογών Στερεών Καυσίμων (ΕΚΕΤΑ/ Ι.Τ.Ε.ΣΚ.).
- Εδώ και είκοσι πέντε χρόνια, οι ιπτάμενες τέφρες προστίθενται κατά την τελική άλεση στο τσιμέντο Portland για την παραγωγή blended type τσιμέντων. Η προσθήκη αυτή προβλέπεται από το πρότυπο ΕΝ 197-1, το οποίο εφαρμόζεται στην Χώρα από τις αρχές του 2002.
- Υπάρχει δεδηλωμένο ενδιαφέρον για την αξιοποίηση της τέφρας στη δόμηση από χρήστες/κατασκευαστές δομικών έργων και προϊόντων σκυροδέματος.
- Υπάρχει η συγκυρία της κατασκευής μεγάλων έργων υποδομής στην Ελλάδα (έργα οδοποιίας και παράλληλα έργα) στα επόμενα χρόνια
- Η χρήση ιπταμένων τεφρών στο δομικό τομέα αποφέρει οικονομία και ενισχύει την πολιτική περιβαλλοντικής μέριμνας που υπαγορεύεται από τις αρχές της αειφόρου και βιώσιμης ανάπτυξης (sustainable development).

ΕΘΝΙΚΗ ΤΕΧΝΙΚΗ ΠΡΟΔΙΑΓΡΑΦΗ
ΓΙΑ ΤΙΣ ΕΛΛΗΝΙΚΕΣ ΙΠΤΑΜΕΝΕΣ ΤΕΦΡΕΣ

0. Εισαγωγή

01. Γενικά

Ο τρόπος με τον οποίο τα πρόσμικτα υλικά (mineral additions)[1] χρησιμοποιούνται στο σκυρόδεμα (χυτών επί τόπου ή προκατασκευασμένων στοιχείων) καθώς και στα κονιάματα και ενέματα σε συνδυασμό με το τσιμέντο προσδιορίζεται από τα αντίστοιχα Ευρωπαϊκά πρότυπα.

Για το σκυρόδεμα το Ευρωπαϊκό Πρότυπο είναι το ΕΛΟΤ ΕΝ 206-1 (2000) Concrete-Part 1 Specification, Performance Production and Conformity. Ειδικότερα, η ποσότητα των προσμίκτων που χρησιμοποιούνται στο σκυρόδεμα, η μέθοδος υπολογισμού, οι προϋποθέσεις, ο τύπος του τσιμέντου και τα όρια αντικατάστασης του τσιμέντου από τα πρόσμικτα, αναφέρονται στο πρότυπο ΕΛΟΤ ΕΝ 206-1, παρ. 5.2.5. καθώς και στο σχετικό εθνικό προσάρτημα.

Η καταλληλότητα των προσμίκτων, στο πλαίσιο του ΕΛΟΤ ΕΝ 206-1, θα πιστοποιείται με τη συμμόρφωση των προσμίκτων υλικών στις διατάξεις είτε Ευρωπαϊκής Τεχνικής Έγκρισης (European Technical Approval) είτε Σχετικού εθνικού προτύπου (για την εθνική εφαρμογή).

Οι ιπτάμενες τέφρες διακρίνονται ανάλογα με τη σύσταση τους σε πυριτικές (με ποζολανικές ιδιότητες - low calcium fly ash) και ασβεστοπυριτικές και ασβεστούχες (πλούσιες σε ασβέστιο - high calcium fly ash ή calcareous fly ash) με ποζολανικές ή/και υδραυλικές ιδιότητες.

Οι Ελληνικές ιπτάμενες τέφρες ανήκουν στην κατηγορία των ασβεστοπυριτικών και πλουσίων σε ασβέστιο τεφρών.

Η καταλληλότητα των πυριτικών ιπτάμενων τεφρών για τη χρήση τους στο σκυρόδεμα προσδιορίζεται στο πλαίσιο του ΕΛΟΤ ΕΝ 206-1 από το Ευρωπαϊκό Πρότυπο ΕΝ 450-1.

Για τις ασβεστούχες τέφρες δεν υπάρχει Ευρωπαϊκό Πρότυπο και η δυνατότητα χρησιμοποίησης τους διασφαλίζεται με Εθνική Τεχνική Προδιαγραφη, που θα προσαρμόζεται στο ΕΛΟΤ ΕΝ 206-1.

Οι ιπτάμενες τέφρες που προδιαγράφονται (όπως και στην περίπτωση των πυριτικών ιπτάμενων τεφρών (ΕΛΟΤ ΕΝ 450-1) μπορεί να έχουν υποστεί κατεργασία (processing) όπως επιλεκτική συλλογή, ομογενοποίηση, άλεση, ή μείωση του ποσοστού ελευθέρας άσβεστου ή άλλη κατεργασία προς βελτίωση των ιδιοτήτων και της αποτελεσματικότητας των υλικών.

02. Οι Ελληνικές Ιπτάμενες Τέφρες (ΕΙΤ)

Αποτελούν παραπροϊόν των Ατμοηλεκτρικών Σταθμών με κύριο καύσιμο τον λιγνίτη και συλλέγονται στα ηλεκτροστατικά τους φίλτρα. Η ΔΕΗ διαθέτει τέτοιους σταθμούς, που βρίσκονται στην περιοχή λεκανοπεδίου Πτολεμαΐδας και στην περιοχή Μεγαλόπολης με καύσιμο ύλη τα λιγνιτικά κοιτάσματα της κάθε περιοχής αντίστοιχα. Οι ΙΤ είναι άσβεστο-αργιλλοπυριτικής σύστασης κονίες με ποζολανικές ή και υδραυλικές ιδιότητες. Η ετήσια παραγωγή των Ελληνικών ΙΤ κυμαίνεται περί τους 11x106 τόνους. Κύρια χαρακτηριστικά των τεφρών είναι:

1 Πρόσμικτα υλικά (κατά ΕΛΟΤ ΕΝ 206-1 § 3.1.23)
Υλικά λεπτού καταμερισμού που χρησιμοποιούνται στο σκυρόδεμα, για τη βελτίωση ορισμένω ιδιοτήτων ή την επίτευξη ειδικών χαρακτηριστικών. Διακρίνονται δύο τύποι ανόργανων πρόσθετων:
- τα σχεδόν ανενεργά πρόσθετα (τύπου Ι)
- τα με ποζολανικά ή με λανθάνοντα υδραυλικά χαρακτηριστικά (τύπου ΙΙ)

- Η ανομοιογένεια ή οι διακυμάνσεις στη σύσταση, που οφείλονται στην ποιότητα του λιγνίτη τροφοδοσίας και στις συνθήκες και διαδικασίες καύσης του

- Η σχετική υψηλή περιεκτικότητα σε ασβέστιο.

- Η κατά περιόδους υψηλή περιεκτικότητα σε θειικά, πάνω από τα επιτρεπόμενα όρια των υπαρχόντων κανονισμών, για υλικά που προστίθενται στο τσιμέντο/σκυρόδεμα.

- Η λεπτότητα. Το συγκρατούμενο ποσοστό στο κόσκινο των 45 μm κυμαίνεται από 45 έως 60%.

Στα άοπλα σκυροδέματα, με βάση την κτηθείσα εμπειρία και ανάλογα με τις απαιτήσεις που προδιαγράφονται στο έργο ως προς τα μηχανικά χαρακτηριστικά και την ανθεκτικότητα του σκυροδέματος, η ΙΤ μπορεί να αντικαταστήσει το τσιμέντο σε μεγαλύτερα ποσοστά από το ποσοστό του 40%, που θεωρείται οριακό για την χρήση της στα οπλισμένα σκυροδέματα.

1. Αντικείμενο - Πεδίο εφαρμογής

1.1 Αντικείμενο

Στην παρούσα Τεχνική Προδιαγραφή καθορίζονται οι απαιτήσεις ή τα όρια που θα πληρούνται από τις ασβεστούχες ελληνικές τέφρες για τη χρήση τους ως ποζολανικά πρόσμικτα με υδραυλικές ιδιότητες τύπου ΙΙ (κατά ΕΛΟΤ ΕΝ 206-1, 2000 § 3.1.23 και 5.2.5) σε σκυρόδεμα (χυτό ή προκατασκευασμένο), καθώς επίσης και σε κονιάματα (ΕΛΟΤ ΕΝ Ν998-1), ενέματα ή άλλες εφαρμογές σε συνεργασία μετσιμέντο Portland σύμφωνα με ότι ορίζει το ΕΛΟΤ ΕΝ 206-1 και το σχετικό εθνικό προσάρτημα.

Το ποσό προσθήκης ή αντικατάστασης του τσιμέντου καθορίζεται βάσει των μεθόδων k-value ή equivalent performance που προδιαγράφονται στο ΕΛΟΤ ΕΝ 206-1, § 5.2.5.

Σχετικά με τη διαδικασία παραγωγής, εφαρμογής, συντήρησης των σκυροδεμάτων με ΙΤ ακολουθούνται οι κατά περίπτωση ισχύουσες Τεχνικές Προδιαγραφές ή πρότυπα.

Πεδίο εφαρμογής αποτελούν οι κατασκευές με φέρον άοπλο σκυρόδεμα ή και προϊόντα σκυροδέματος στα οποία η αντικατάσταση του τσιμέντου αποφέρει τεχνικά και οικονομικά οφέλη.

Η ταυτόχρονη προσθήκη ΙΤ και άλλων προσμίκτων υλικών κατα ΕΛΟΤ ΕΝ 206-1, § 5.1.6 στο σκυρόδεμα με τσιμέντο Portland δεν αποκλείεται.

1.2 Πεδίο εφαρμογής

Οι τύποι της τέφρας που προδιαγράφονται στο παρούσα Εθνική Τεχνική Προδιαγραφή, θα χρησιμοποιούνται μόνο σε εφαρμογές άοπλου σκυροδέματος, καθώς επίσης σε κονιάματα και ενέματα.

Ενδεικτικά αναφέρονται περιπτώσεις χρήσης της Ελληνικής Ιπτάμενης Τέφρας, εφόσον καλύπτονται από την παρούσα Εθνική Τεχνική Προδιαγραφή:

- Σκυροδέματα μαζικών κατασκευών π.χ. φράγματα, τεχνητοί ογκόλιθοι λιμενικών έργων, τοίχοι βαρύτητας.
- Σκυροδέματα οδοστρωμάτων ή δαπέδων.
- Στοιχεία σκυροδέματος όπως New Jersey, τριγωνικές τάφροι ή άλλα σχετικά στοιχεία που απαιτούνται στην οδοποιία.
- Προκατασκευασμένα προϊόντα σκυροδέματος όπως κυβόλιθοι, πλάκες επίστρωσης, τσιμεντόλιθοι, άοπλοι σωλήνες, στύλοι περίφραξης, γλάστρες καθώς και άλλα παρεμφερή προϊόντα.
- Εκτοξευόμενα σκυροδέματα για την στήριξη πρανών.
- Στηρίξεις αναχωμάτων με διάφορες τεχνικές.
- Διαφραγματικοί τοίχοι ή κατασκευές πασσάλων με χρήση ενεμάτων για βελτίωση ιδιοτήτων εδάφους.
- Σταθεροποίηση εδαφών και βάσεων, υποβάσεων οδοστρωσίας.

2. Σχετικά Πρότυπα

Αναφέρονται κατά σειρά τα σχετικά εναρμονισμένα Ευρωπαϊκά Πρότυπα, το Ισπανικό Πρότυπο (UNE 83420), που είναι το πρώτο Εθνικό Πρότυπο ευρωπαϊκής χώρας με αντικείμενο τις ασβεστούχες τέφρες, τα Πρότυπα ASTM και τα Καναδικά.

Επισημαίνεται ότι το Πρότυπο ΕΛΟΤ ΕΝ 451-2 δεν μπορεί να εφαρμοστεί στην περίπτωση των ασβεστούχων τεφρών.

2.1 Ευρωπαϊκά Πρότυπα

ΕΛΟΤ ΕΝ 450-1	Fly ash for concrete - Part 1 : Definition, specifications and conformity criteria – Ιπτάμενη τέφρα για σκυρόδεμα - Μέρος 1: Ορισμός, προδιαγραφές και κριτήρια συμμόρφωσης
ΕΛΟΤ ΕΝ 450-2	Fly ash for concrete - Part 2: Conformity evaluation – Ιπτάμενη τέφρα για σκυρόδεμα - Μέρος 2: Αξιολόγηση της συμμόρφωσης
ΕΛΟΤ ΕΝ 196-1	Methods of testing cement- Determination of strength -- Μέθοδοι δοκιμής τσιμέντου – Μέρος 1: Προσδιορισμός αντοχών
ΕΛΟΤ ΕΝ 196-2	Methods of testing cement- Chemical analysis of cement – Μέθοδοι δοκιμής τσιμέντου – Μέρος 2: Χημική ανάλυση τσιμέντου
ΕΛΟΤ ΕΝ 196-3	Methods of testing cement- Determination of setting time and soundness – Μέθοδοι δοκιμής τσιμέντου - Μέρος 3: Προσδιορισμός χρόνου πήξης και σταθερότητας όγκου
ΕΛΟΤ ΕΝ 196-6	Methods of testing cement- Determination of fineness – Μέθοδοι δοκιμής τσιμέντου – Μέρος 6 : Προσδιορισμός της λεπτότητας
ΕΛΟΤ ΕΝ 196-7	Methods of testing cement- Methods of taking and preparing samples of cement – Μέθοδοι δοκιμής τσιμέντου - Μέρος 7 : Μέθοδοι λήψης και παρασκευής δειγμάτων τσιμέντου
ΕΛΟΤ ΕΝ 197-1	Cement-Part 1: Composition, specification and conformity criteria for common cements – Τσιμέντο - Μέρος 1 : Σύνθεση, προδιαγραφές και κριτήρια συμμόρφωσης για κοινά τσιμέντα
ΕΛΟΤ ΕΝ 206-1	Concrete - Part 1: Specification, production, performance and conformity – Σκυρόδεμα -Μέρος 1: Προδιαγραφή, επίδοση, παραγωγή και συμμόρφωση
ΕΛΟΤ ΕΝ 451-1	Methods of testing fly ash- Part 1: Determination of free calcium oxide content – Μέθοδος δοκιμής ιπτάμενης τέφρας - Μέρος 1: Προσδιορισμός περιεκτικότητας σε ελεύθερο οξείδιο του ασβεστίου
ΕΛΟΤ ΕΝ 451-2	Methods of testing fly ash- Part 2: Determination of fineness by wet sieving – Μέθοδος δοκιμής ιπτάμενης τέφρας - Μέρος 2: Προσδιορισμός λεπτότητας με υγρό κοσκίνισμα
UNE 83420 (5/3/91) (Spain)	Concrete additions, fly ashes. Specifications for fly ashes with a CaO content in excess of 10% – Πρόσθετα σκυροδέματος, ιπτάμενες τέφρες. Προδιαγραφή για ιπτάμενες τέφρες με περιεκτικότητα σε CaO μεγαλύτερη του 10%. (Ισπανικό Πρότυπο)

2.2 Άλλα σχετικά Πρότυπα

ASTM D6316-00	Standard test method for determination of total combustible and carbonate carbon in solid residues from coal and coke - Πρότυπη μέθοδος προσδιορισμού συνολικού καυσίμου άνθρακα και άνθρακα υπό μορφή ανθρακικών στα στερεά κατάλοιπα γαιανθράκων και κωκ.
ASTM D 3682-01	Standard test method for major and minor elements in coal and coke ash by atomic absorption - Πρότυπη μέθοδος προσδιορισμού κυρίων στοιχείων και ιχνοστοιχείων στην τέφρα γαιανθράκων και κωκ με φασματοφωτομετρία ατομικής απορρόφησης.

ASTM D5016-98	Standard test method for sulfur in ash from coal, coke and residues from coal combustion using high temperature tube furnace combustion method with infrared absorption - Πρότυπη μέθοδος προσδιορισμού θείου στην τέφρα γαιανθράκων και κωκ και στα κατάλοιπα καύσης γαιανθράκων, με καύση του δείγματος σε υψηλή θερμοκρασία εντός αυλωτού κλιβάνου και εφαρμογή τεχνικών μέτρησης της απορρόφησης στην περιοχή του υπερύθρου.
ASTM E1868-02	Standard test method for loss-on-drying by thermogravimetry - Πρότυπη μέθοδος προσδιορισμού απωλειών βάρους κατά την ξήρανση με εφαρμογή θερμοσταθμικών τεχνικών.
ASTM E473-00	Standard terminology relating to thermal analysis - Τυποποίηση ορολογίας θερμικής αναλύσεως.
ASTM E1953-02	Standard practice for description of thermal analysis apparatus - Τυποποιημένες οδηγίες περιγραφής συσκευών θερμικής ανάλυσης.
ASTM E1131 -98	Standard test method for compositional analysis by thermogravimetry - Πρότυπη μέθοδος στοιχειακής ανάλυσης με θερμοσταθμικές τεχνικές.
ASTM E1142-97	Standard terminology relating to thermophysical properties - Τυποποίση ορολογίας θερμοφυσικών ιδιοτήτων.
ASTM E886-94	Standard practices for dissolution of refuse-derived fuel ash samples for analyses of metals - Πρότυπη μεθοδολογία διαλυτοποίησης δειγμάτων τέφρας λαμβανομένων από τα κατάλοιπα καυσίμων για τον προσδιορισμό της περιεκτικότητας σε μέταλλα.
ASTM 885-98 (reapproved 96)	Standard test method for Analyses of Metals in refuse-derived fuel by Atomic Absorption Spectroscopy - Πρότυπη μέθοδος ανάλυσης για τον προσδιορισμό μεταλλικών στοιχείων με φασματοφωτομετρία ατομικής απορρόφησης
ASTM D 193	Specification for reagent water - Προδιαγραφή νερού αντιδραστηρίων
ASTM C 151-05	Standard Test Method for Autoclave Expansion of Hydraulic Cement – Πρότυπη μέθοδος προσδιορισμού διόγκωσης υδραυλικών τσιμέντων εντός δοχείου υπό υψηλή πίεση.
ASTM C 311-02	Standard test methods for sampling and testing fly ash or natural pozzolan for use as mineral admixture in Portland cement concrete - Πρότυπες μέθοδοι δειγματοληψίας και δοκιμών ιπτάμενης τέφρας ή φυσικής ποζολάνης προς χρήση ως προσμίκτων σκυροδέματος με τσιμέντο Portlant.
ASTM C 618-03	Standard Specification for coal fly ash and raw or calcined natural pozzolan for use as mineral admixture in Portland cement concrete - Πρότυπο ιπτάμενης τέφρας γαιανθράκων και ακατέργαστης ή κατεργασμένης εν θερμώ φυσικής ποζολάνης προς χρήση ως προσθέτων σκυροδέματος με τσιμέντο Portland
ACI 226 3R - 89	Use of fly ash in concrete - Χρήση της ιπτάμενης τέφρας στο σκυρόδεμα
CAN / CSA - A23.5-M86	Supplementary connecting materials - Συμπληρωματικά συνδετικά υλικά

3. Ορισμοί / Definitions

Για τους σκοπούς της παρούσας Τεχνικής Προδιαγραφής ισχύουν οι παρακάτω ορισμοί. Οι τιμές που αναφέρονται στα εδάφια των ορισμών δεν αποτελούν κριτήρια αξιολόγησης συμμόρφωσης.

3.1 Προσθήκη τύπου ΙΙ

Λεπτόκοκκο ανόργανο, ποζολανικό ή λανθάνον (latent) υδραυλικό υλικό που προστίθεται στο σκυρόδεμα, για την βελτίωση ιδιοτήτων του ή για την επίτευξη ειδικών ιδιοτήτων (βλπ. ΕΛΟΤ ΕΝ 206-1)

3.2 Ιπτάμενη τέφρα

Η ιπτάμενη τέφρα είναι λεπτόκοκκο υλικό αποτελούμενο κυρίως από σφαιρικά, υαλώδη σωματίδια, προερχόμενα από την καύση κονιορτοποιημένου άνθρακα. Μπορεί να είναι πυριτικής ή ασβεστολιθικής προέλευσης, με ποζολανικές ιδιότητες ή/και υδραυλικές ιδιότητες, αντίστοιχα. Η ιπτάμενη τέφρα λαμβάνεται με την ηλεκτροστατική ή μηχανική απομάκρυνση τεφρωδών σωματιδίων από τους καπναγωγούς κλιβάνων που χρησιμοποιούν ως καύσιμο κονιοποιημένο άνθρακα.

3.2.1 Ασβεστούχος ιπτάμενη τέφρα

Η ασβεστούχος ιπτάμενη τέφρα είναι λεπτή κόνις με υδραυλικές ή/και ποζολανικές ιδιότητες. Αποτελείται κυρίως από δραστικό CaO, δραστικό SiO_2 και Al_2O_3, και κατά δεύτερο λόγο από Fe_2O_3 και άλλες ενώσεις. Η περιεκτικότητα δραστικού SiO_2, σύμφωνα με το ΕΛΟΤ ΕΝ 197-1, πρέπει να είναι τουλάχιστον 25% κ.β.

3.2.2 Ακατέργαστη Ιπτάμενη Τέφρα

Είναι η ιπτάμενη τέφρα που διατίθεται, όπως συλλέγεται ή μετά από στοιχειώδη ομογενοποίηση, επιλεκτικά συλλεγόμενου υλικού.

3.2.3 Κατεργασμένη Ιπτάμενη Τέφρα

Είναι η ιπτάμενη τέφρα η οποία, μετά την (επιλεκτική ή μη) συλλογή της, αλέθεται και ενδεχομένως παράλληλα με την άλεση της, ενυδατούται μερικώς εντός του μύλου.

3.3 Τσιμέντο δοκιμών

Το τσιμέντο δοκιμών θα είναι τύπου CEM I, κατηγορίας αντοχής 42,5 ή μεγαλύτερης, σύμφωνα με το Πρότυπο ΕΛΟΤ ΕΝ 197-1. Θα χρησιμοποιείται για την πραγματοποίηση των απαραίτητων δοκιμών που καταδεικνύουν τη συμμόρφωση ή μη με τις απαιτήσεις των § 5.3.2 και 5.3.3 παρακάτω.

Το τσιμέντο της δοκιμής θα επιλέγεται από τον παραγωγό της ιπτάμενης τέφρας, τα δε βασικά χαρακτηριστικά του θα είναι τα ακόλουθα:

- Λεπτότητα (Blaine): Τουλάχιστον 300 m^2/kg.
- Αργιλικό τριασβέστιο (C3A): 6% έως 12%
- Αλκάλια (Na_2O ισοδ.): 0,5% έως 1,2%

3.4 Πυκνότητα σωματιδίων

Μέση πυκνότητα σωματιδίων ιπτάμενης τέφρας, συμπεριλαμβανομένων των κενών εντός των σωματιδίων.

3.5 Δείκτης δραστικότητας

Ποσοστό (%) της θλιπτικής αντοχής τυπικών πρισματικών δοκιμίων κονιάματος παρασκευ-ασμένου με κονία αποτελούμενη κατά 75% από το τσιμέντο δοκιμής και κατά 25% από ιπτάμενη τέφρα κατά βάρος, προς τη θλιπτική αντοχή αντιστοίχων δοκιμίων κονιάματος παρασκευασμένου αποκλειστικά με τσιμέντο δοκιμής, δοκιμασμένων στην ίδια ηλικία (κατά ΕΛΟΤ ΕΝ 196-1).

3.6 Αυτοέλεγχος

Συνεχής στατιστικός έλεγχος της ποιότητας της ιπτάμενης τέφρας με βάση δείγματα που λαμβάνονται από τον παραγωγό της ιπτάμενης τέφρας ή εκπρόσωπο του, σε σημείο /α πώλησης.

3.7 Περίοδος ελέγχου

Η περίοδος παραγωγής και διάθεσης που επιλέγεται για την αξιολόγηση των αποτελεσμάτων του αυτοελέγχου.

3.8 Χαρακτηριστική τιμή

Τιμή συγκεκριμένης ιδιότητας, από την οποία αποκλίνει ένα συγκεκριμένο ποσοστό - το εκατο-στημόριο P_k - του συνόλου των δοκιμών.

3.9 Προδιαγραφόμενη χαρακτηριστική τιμή

Χαρακτηριστική τιμή μιας χημικής ή φυσικής ιδιότητας, η οποία σε περίπτωση ανώτατου ορίου δεν θα υπερβληθεί και στην περίπτωση κατώτατου ορίου πρέπει, τουλάχιστον, να επιτευχθεί.

3.10 Οριακή τιμή μεμονωμένου αποτελέσματος

Τιμή μιας μηχανικής, χημικής ή φυσικής ιδιότητας η οποία - για οποιοδήποτε μεμονωμένο αποτέλεσμα δοκιμής - δεν θα υπερβληθεί σε περίπτωση ανώτατου ορίου, ενώ στην περίπτωση κατώτατου ορίου πρέπει, τουλάχιστον, να επιτευχθεί.

3.11 Επιτρεπόμενη πιθανότητα αποδοχής (CR = customer's risk: ρίσκο καταναλωτή)

Για δεδομένο σχέδιο δειγματοληψίας, η επιτρεπόμενη πιθανότητα αποδοχής (APA = admissible probability acceptance) μιας ιπτάμενης τέφρας, με μια χαρακτηριστική τιμή εκτός των ορίων της προδιαγραφόμενης χαρακτηριστικής τιμής.

3.12 Σχέδιο δειγματοληψίας

Συγκεκριμένο σχέδιο που καθορίζει το/α στατιστικό/ά μέγεθος/η δειγμάτων που θα χρησιμοποιηθούν, το εκατοστημόριο P_k, και την επιτρεπόμενη πιθανότητα αποδοχής CR.

3.13 Στιγμιαίο δείγμα

Δείγμα ληφθέν κατά συγκεκριμένο χρόνο, σε συγκεκριμένη θέση, για τις ζητούμενες δοκιμές. Μπορεί να ληφθεί κατά μία ή περισσότερες διαδοχικές δειγματοληψίες από συνεχείς παρτίδες (κατά ΕΛΟΤ ΕΝ 196-7).

3.14 Συντελεστής ενεργότητας k

Ο συντελεστής ενεργότητας k (k-value), ορίζεται ως το μέρος (κλάσμα) της ιπτάμενης τέφρας (ή γενικότερα της ποζολάνης) που μπορεί να θεωρηθεί ως ισοδύναμης συμπεριφοράς με το τσιμέντο (equivalent performance), δηλαδή ίσες τιμές ιδιοτήτων με το σκυρόδεμα χωρίς ποζολάνη (προφανώς για το τσιμέντο ισχύει k=1). Για την σύγκριση μπορεί να χρησιμοποιηθεί η θλιπτική αντοχή, καθώς επίσης η διαπερατότητα, η ανθεκτικότητα κλπ.

4. Κατηγορίες Ελληνικών ασβεστούχων τεφρών/ Types of Greek calcareous fly ashes

Οι Ελληνικές τέφρες διακρίνονται ως προς την χημική σύσταση τους σε:

ι) ΙΤ μέσης περιεκτικότητας σε CaO (10-15%), (π.χ. η ΙΤ Μεγαλόπολης με ποζολανικά κυρίως χαρακτηριστικά) και

ιι) υψηλής περιεκτικότητας σε CaO (>20%), (π.χ. η ΙΤ Πτολεμαΐδας με ποζολανικά και υδραυλικά χαρακτηριστικά).

Ανάλογα με την επεξεργασία που έχουν υποστεί πριν τη διάθεσή τους στην αγορά οι Ελληνικές Ιπτάμενες Τέφρες, όπως φαίνεται στον πίνακα που ακολουθεί, κατηγοριοποιούνται ως:

ΕΙΤ1 (Ακατέργαστες) και

ΕΙΤ2 (Κατεργασμένες)

Πίνακας 1 Κατηγορίες Ελληνικών Ιπταμένων τεφρών

	R_{45}	SO_3	CaO_f
ΕΙΤ1	≤ 45%	≤ 7%	–
ΕΙΤ2	≤ 30%	≤ 5%	≤ 3%

ΣΗΜΕΙΩΣΗ: Σε περίπτωση που το προσδιορισθέν ποσοστό SO3 ευρίσκεται μεταξύ 5,0 και 7,0% κατά μάζα, η ΙΤ δεν απορρίπτεται εφόσον εμπίπτει στις άλλες απαιτήσεις, αλλά ακολουθείται η πρόταση των Καναδικών Κανονισμών CAN/CSA-A23.5-M86 όπου, κατόπιν πειραματικής μελέτης με παραδεκτά αποτελέσματα, η ΙΤ γίνεται αποδεκτή.

Στην κατηγορία ΕΙΤ1, συμπεριλαμβάνονται οι ΙΤ που διατίθενται όπως συλλέγονται (ακατέργαστες τέφρες) ή με στοιχειώδη ομογενοποίηση επιλεκτικά συλλεγόμενου υλικού, για τις οποίες μπορεί να καθορισθούν όρια ανάλογα με την προβλεπόμενη χρήση.

Τέτοια όρια μπορούν να καθορίζονται στις Προδιαγραφές που αφορούν τη συγκεκριμένη χρήση, όπως π.χ. χρήση ΙΤ στην κατασκευή οδοστρωμάτων στην οδοποιία. Στην περίπτωση αυτή οι απαιτήσεις ανάπτυξης

αντοχής είναι μικρές: Χαρακτηριστικό πεδίο εφαρμογής, η ανάμιξη ΙΤ και εδαφικού υλικού για υπόβαση οδοστρωμάτων.

Στην κατηγορία ΕΙΤ2 (κατεργασμένες τέφρες) συμπεριλαμβάνονται οι ΙΤ που είναι δυνατό να υποκαταστήσουν ποσοστό τσιμέντου CEM I στο σκυρόδεμα φερουσών άοπλων κατασκευών. Για την παραγωγή κατεργασμένης τέφρας απαιτείται σύστημα ομογενοποίησης, άλεσης/υδρόλυσης και ποιοτικού ελέγχου ώστε να αποδίδεται ένα υλικό που να εμπίπτει στις διατάξεις της Προδιαγραφής αυτής. Αυτό προϋποθέτει ότι η τροφοδοσία του συστήματος άλεσης υδρόλυσης θα γίνεται με ένα προεπιλεγμένο υλικό με ιδιότητες εντός ορίων (max or min). Η διαδικασία παραγωγής της επεξεργασμένης ΙΤ δεν αποτελεί αντικείμενο της παρούσας Προδιαγραφής.

Το πεδίο αυτής της Προδιαγραφής αφορά τις Ελληνικές ιπτάμενες τέφρες που είναι δυνατόν να προστεθούν στο σκυρόδεμα σύμφωνα με το πρότυπο ΕΛΟΤ ΕΝ 206-1 (μέθοδοι k-value και equivalent performance).

5. Προδιαγραφές / Specifications

5.1. Γενικά

Προδιαγράφονται οι απαιτήσεις της χημικής σύστασης των φυσικών και μηχανικών ιδιοτήτων με χαρακτηριστικές τιμές. Η συμμόρφωση με τις τιμές αυτές θα ελέγχεται με στατιστική αξιολόγηση με βάσει της μεθοδολογίας, που αναπτύσσεται στο Κεφάλαιο 8 του ΕΛΟΤ ΕΝ 450-1.

Οι μέθοδοι δοκιμών που προδιαγράφονται είναι μέθοδοι αναφοράς. Διαφορετικές μέθοδοι μπορούν να χρησιμοποιηθούν εφόσον τεκμηριωθεί η σχέση των αποτελεσμάτων τους με τις μεθόδους αναφοράς.

Οι ΙΤ θα αποθηκεύονται και παραδίδονται σε ξηρή κατάσταση, σε συμμόρφωση με τις αντίστοιχες διατάξεις του προτύπου που αφορά το τσιμέντο.

5.2. Απαιτήσεις χημικής σύστασης

5.2.1 Γενικά

Τα αποτελέσματα θα εκφράζονται ως ποσοστό μάζας ξηρής ΙΤ. Τυπική χημική σύσταση σε οξείδια θα παρέχεται από τον προμηθευτή μετά από σχετικό αίτημα του πελάτη.

Οι μέθοδοι προσδιορισμού χημικής σύστασης θα ακολουθούν τα αντίστοιχα πρότυπα που αφορούν εκάστη. Στα Παραρτήματα Β1-Β8 περιγράφονται οι απαραίτητες προσαρμογές στα δεδομένα των ασβεστούχων ΙΤ.

5.2.2. Απώλεια πύρωσης

Θα προσδιορίζεται με τη μέθοδο που προβλέπεται στο Πρότυπο ΕΛΟΤ ΕΝ 196-2, για χρόνο πύρωσης ίσο με 1 h. (Παράρτημα Β1).

Ορίζεται Α.Π ≤ 5% κατά μάζα (κατηγορία Α κατά ΕΛΟΤ ΕΝ 450-1).

Το ποσοστό του άκαυστου άνθρακα, εάν απαιτείται μπορεί, να προσδιορισθεί σύμφωνα με το πρότυπο ASTM D6316(2000) (Παράρτημα Β1α.)

5.2.3 Χλωριόντα (Cl^-)

Το περιεχόμενο ποσοστό χλωριόντων Cl^- προσδιορισμένο σύμφωνα με το ΕΛΟΤ ΕΝ 196-2 (Παράρτημα Β2) δεν θα ξεπερνά το 0,10% κατά μάζα.

5.2.4 Θειικά (ως SO_3)

Το ποσοστό των θειικών εκπεφρασμένο ως SO_3 όπως προσδιορίζεται στο Παράρτημα Β3, δεν θα ξεπερνά το 5,0% κατά βάρος.

ΣΗΜΕΙΩΣΗ: Σε περίπτωση που το προσδιορισθέν ποσοστό SO3 ευρίσκεται μεταξύ 5,0 και 7,0% κατά μάζα, η ΙΤ δεν απορρίπτεται εφόσον εμπίπτει στις άλλες απαιτήσεις, αλλά ακολουθείται η πρόταση των Καναδικών κανονισμών CAN/CSA-A23.5-M86 όπου, κατόπιν πειραματικής μελέτης με παραδεκτά αποτελέσματα„ η ΙΤ γίνεται αποδεκτή.

5.2.5. Ελεύθερη άσβεστος (CaO_f)

Το ποσοστό ελευθέρας άσβεστου στην κατηγορία τεφρών ΕΙΤ2 όπως προσδιορίζεται με τη μέθοδο που αναφέρεται στο Παράρτημα Β4α (ΕΛΟΤ ΕΝ 451-1) δεν θα ξεπερνά το 3% κατά μάζα. Στις περιπτώσεις όπου αυτό είναι μεγαλύτερο, τότε το CaOf της τέφρας προσδιορίζεται από την διαφορά:

$CaOf = CaO_f$ (κατά ΕΛΟΤ ΕΝ 451-1) - CaO (ως $Ca(OH)_2$)

Το CaO που ευρίσκεται ως $Ca(OH)_2$ θα προσδιορίζεται έμμεσα σύμφωνα με την μεθοδολογία που περιγράφεται στο παράρτημα Β4β [προσδιορισμός του $Ca(OH)_2$ σε δείγματα ενυδατωμένης ιπτάμενης τέφρας με θερμοσταθμική ανάλυση ασβεστίου].

5.2.6 Διοξείδιο του πυριτίου (SiO_2), οξείδιο αλουμινίου (Al_2O_3) και οξείδιο σιδήρου (Fe_2O_3)

Θα προσδιορίζονται σύμφωνα με τη μέθοδο που περιγράφεται στα παραρτήματα Β5α και Β5β. Το παράρτημα Β5α περιγράφει την διαλυτοποίηση δειγμάτων Ιπτάμενης Τέφρας για αναλύσεις μετάλλων ενώ το παράρτημα Β5β περιγράφει τη μέτρηση Ca, Fe, Mg, K, Na και Si σε ασβεστούχες ιπτάμενες τέφρες λιγνίτη με τη μέθοδο της Φασματοφωτομετρίας Ατομικής Απορρόφησης.

Δεν προβλέπεται όριο στο άθροισμα των περιεκτικοτήτων σε μέταλλα. Εφόσον συνισχύουν οι απαιτήσεις των § 5.2 και 5.3, στην περίπτωση των ελληνικών τεφρών θα προσδιορίζεται το αδιάλυτο υπόλειμμα κατά ΕΛΟΤ ΕΝ 196-2 (Παράρτημα Β6) το οποίο θα είναι ≤20%. Κατά απαίτηση του πελάτη μπορεί να προσδιορίζεται το δραστικό πυρίτιο SiO_2 όπως ορίζεται στο ΕΛΟΤ ΕΝ 197-1 (παράρτημα Β7) και το οποίο θα είναι τουλάχιστον 25% κ.β. Το αδιάλυτο υπόλειμμα προσδιοριζόμενο κατά ΕΛΟΤ ΕΝ 196-2 (Παράρτημα Β6) θα θα είναι ≤20%.

5.2.7. Αλκάλια

Θα προσδιορίζονται σύμφωνα με τη μέθοδο που περιγράφεται στα παραρτήματα Β5α και Β5β και εκφράζονται ως ισοδύναμο Na_2O. Δεν θα υπερβαίνουν το 5% κατά μάζα.

5.3. Φυσικομηχανικές απαιτήσεις

5.3.1 Λεπτότητα άλεσης

Ορίζεται ως ποσοστό επί τοις % συγκρατούμενου υλικού στο κόσκινο βροχίδας 45 μm και θα προσδιορίζεται κατά ΕΛΟΤ ΕΝ 196.6. Το υγρό κοσκίνισμα κατά ΕΛΟΤ ΕΝ 451-2 δεν συνιστάται για τις ασβεστούχες τέφρες με υδραυλικές ιδιότητες. Για τις δύο προδιαγραφόμενες τέφρες (ΕΙΤ1, ΕΙΤ2) το μέγιστο συγκρατούμενο στο κόσκινο των 45 μm, όπως αναγράφεται στον πίνακα 1, θα είναι 45% και 30% αντίστοιχα, με αποδεκτή απόκλιση ± 10% της δηλωμένης τιμής.

5.3.2 Δείκτης δραστικότητας

Η παρασκευή προτύπων κονιαμάτων και ο προσδιορισμός της θλιπτικής αντοχής θα γίνεται σύμφωνα με το ΕΛΟΤ ΕΝ 196-1. Ο δείκτης δραστικότητας στις 28 ημ. και στις 90 ημ. δεν θα είναι μικρότερος από 75% και 85% αντίστοιχα.

ΣΗΜΕΙΩΣΗ Για την κατηγορία ΕΙΤ2 προτείνεται επιπλέον, σε περίπτωση υψηλών ποσοστών προσθήκης στο σκυρόδεμα, ο έλεγχος θλιπτικής αντοχής με την αντίστοιχη διαδικασία του ΕΛΟΤ ΕΝ 196-1, αλλά με αναμίγματα υψηλότερου ποσοστού τέφρας ως προς πρότυπο τσιμεντο CEM I, ανάλογα με το πεδίο εφαρμογής. Σε αυτές τις περιπτώσεις ενδείκνυται έλεγχος αντοχής σε μικρότερες ηλικίες για την συγκεκριμένη εφαρμογή.

5.3.3 Σταθερότητα όγκου - Μέθοδος Le Chatelier

Θα γίνεται η δοκιμασία σε μίγματα 30% ΙΤ + 70% τσιμέντο, σύμφωνα με ΕΝ 196-3. Η διαστολή δεν θα ξεπερνά τα 10mm.

ΣΗΜΕΙΩΣΗ: Η δοκιμή επιπροσθέτως μπορεί να πραγματοποιηθεί σε μίγμα 50% ΙΤ+50% τσιμέντου σε περιπτώσεις υψηλών ποσοστών προσθήκης στο σκυρόδεμα. Στην περίπτωση αυτή η έκθεση των πλακούντων μπορεί να γίνει εναλλακτικά σε ατμό (κατά την τροποποιημένη μέθοδο του ΕΝ 196-3) και εάν το αποτέλεσμα δεν είναι αποδεκτό η διαστολή να ελέγχεται με τη μέθοδο του αυτόκλειστου (ASTM C151-05).

5.3.4 Πυκνότητα σωματιδίων

Θα προσδιορίζεται σύμφωνα με ΕΝ 196-6 και δεν θα αποκλίνει περισσότερο από 150 kg/m3 από τη δηλωμένη τιμή.

5.3.5. Υγρασία

Η υγρασία των ασβεστούχων τεφρών θα είναι <1,0% και να ελέγχεται βάσει του ASTM C311-98b, παράγραφοι 11 και 12 (Παράρτημα Β)

5.3.6. Χρόνος πήξης

Η αρχή χρόνου πήξης θα προσδιορίζεται σε πάστα μίγματος τσιμέντου - ΙΤ: 75% / 25% κατά μάζα, σύμφωνα με το ΕΝ 196-3 και δεν θα παρουσιάζει χρόνο πήξης μεγαλύτερο από 2 ώρες από το αντίστοιχο χρόνο προτύπου δείγματος με 100% τσιμέντο. Οι απαιτήσεις για το χρόνο πήξης θα συμφωνούν με ότι προδιαγράφεται στο ΕΝ 197-1.

ΣΗΜΕΙΩΣΗ: Για την κατηγορία ΕΙΤ 2 προτείνεται επιπροσθέτως να γίνονται μετρήσεις και σε αναμίγματα τσιμέντου - τέφρας: 50% - 50% και να δίνονται οι τιμές του χρόνου συγκριτικά με το πρότυπο δείγμα σε περιπτώσεις υψηλών ποσοστών προσθήκης στο σκυρόδεμα.

5.3.7. Συμβατότητα με πρόσθετα (chemical admixtures)

Οι ελληνικές ιπτάμενες τέφρες ΕΙΤ1 και ΕΙΤ2 μπορούν να χρησιμοποιηθούν στο σκυρόδεμα σε συνδυασμό με όλα τα πρόσθετα που εμπίπτουν στις αντίστοιχες προδιαγραφές για τη χρήση τους.

Η αποτελεσματικότητα του κάθε προσθέτου όσον αφορά τον τύπο, δοσολογία, συνθήκες περιβάλλοντος και χρόνο προσθήκης θα καθορίζεται με προηγούμενη πειραματική μελέτη σε δοκιμαστικά μείγματα (trial mixes).

6. Δειγματοληψία

Στιγμιαία δείγματα θα λαμβάνονται από τα σημεία διάθεσης για χύδην μεταφορά ή από συσκευασία σε κατάλληλα σακιά και θα χρησιμοποιείται ο εξοπλισμός και η μεθοδολογία που περιγράφονται στο ΕΛΟΤ ΕΝ 196-7.

Προκειμένου να πραγματοποιηθούν όλες οι αναλύσεις και οι δοκιμές, από τις οποίες θα δειχθεί η συμμόρφωση ή μή με τις απαιτήσεις της παραγράφου 5, απαιτείται ένα αντιπροσωπευτικό εργαστηριακό δείγμα ξηρής ιπτάμενης τέφρας τουλάχιστον 1,0 kg.

Το δείγμα αυτό θα λαμβάνεται με υποδιαίρεση, (π.χ. τεταρτομερισμό), ενός στιγμιαίου δείγματος τουλάχιστον 4,0 kg. Το εργαστηριακό δείγμα θα ξηραίνεται σε καλώς αεριζόμενο φούρνο στους 105 ± 5^{0}C μέχρι την απόκτηση σταθερού βάρους και ακολούθως να ψυχεται σε ξηρή ατμόσφαιρα.

7. Κριτήρια συμμόρφωσης

7.1 Γενικές απαιτήσεις

Η συμμόρφωση της ιπτάμενης τέφρας με το παρόν Πρότυπο θα ελέγχεται συνεχώς με δοκιμές σε στιγμιαία δείγματα.. Στον Πίνακα 2 περιγράφονται οι ιδιότητες, οι μέθοδοι δοκιμών και η ελάχιστη απαιτούμενη συχνότητα δοκιμών για αυτοέλεγχο από τον παραγωγό.

Η διαδικασία που θα ακολουθείται για την επιβεβαίωση της συμμόρφωσης της ιπτάμενης τέφρας θα είναι σύμφωνη με τον πίνακα ΖΑ.3 του προτύπου ΕΛΟΤ ΕΝ 450-1.

Για την πιστοποίηση της συμμόρφωσης της ιπτάμενης τέφρας με το παρόν Πρότυπο από Αναγνωρισμένο Φορέα πιστοποίησης, έχουν εφαρμογή οι διατάξεις του ΕΛΟΤ ΕΝ 450-2.

Πίνακας 2 Ιδιότητες, μέθοδοι δοκιμών και ελάχιστη συχνότητα δοκιμών για δοκιμή αυτοελέγχου από τον παραγωγό ή αντιπρόσωπο του και διαδικασία στατιστικής αξιολόγησης

Ιδιότητα	Μέθοδος δοκιμής [b,c]	Δοκιμή αυτοελέγχου [a]			
		Ελάχιστη συχνότητα δοκιμών		Διαδικασία στατιστικής αξιολόγησης	
		Κατάσταση ρουτίνας	Αρχική περίοδος για νέα ιπτ. Τέφρα	Επιθεώρηση με μεταβλητές [e]	Επιθεώρηση με χαρακτηριστικά
Απώλεια πύρωσης	EN 196-2	1 / ημέρα [d]	2 / ημέρα [d]	x	
Λεπτότητα	EN 196-6	1 / ημέρα [d]	2 / ημέρα [d]	x	
Ελεύθερο CaO	EN 451-1	1 / εβδομάδα	2 / εβδομάδα		x [f]
Χλωριόντα	EN 196-2	1 / μήνα	2 / μήνα		x
SO_3	EN 196-2	1 / ημέρα [h]	2 / ημέρα [h]	x	
Πυκνότητα σωματιδίων	EN 196-6	1 / μήνα	2 / μήνα		x
Δείκτης ενεργότητας	EN 196-1	2 / μήνα	4 / μήνα		x [f]
Διόγκωση (εάν απαιτ.)	EN 196-3	1 / εβδομάδα	2 / εβδομάδα		x
(SiO_2+Al_2O_3+Fe_2O_3)	EN 196-2	1 / μήνα	2 / μήνα		x
Δραστικό SiO_2	EN 197-1	1 / μήνα	2 / μήνα		x
Αλκάλια	EN 196-2	1 / μήνα	2 / μήνα		x
Αρχικός χρόνος πήξης	EN 196-3	1 / μήνα	2 / μήνα		x
Υγρασία	ASTM C311-98b	1 / ημέρα	2 / ημέρα	x	
Επικίνδυνα συστατικά & ραδιενέργεια [1]					

a Για την εκτίμηση της συμμόρφωσης θα χρησιμοποιηθούν κατά ελάχιστο 10 δείγματα και θα αντιπροσωπεύουν μια περίοδο όχι περισσότερο από 12 μήνες και όχι λιγότερο από 1 μήνα.
b Όπου επιτρέπεται στα σχετικά μέρη των EN 196 ή EN 451, μπορούν να χρησιμοποιηθούν στον έλεγχο της μονάδας παραγωγής άλλες μέθοδοι από αυτές που υποδεικνύονται αρκεί να δίνουν ισοδύναμα αποτελέσματα με εκείνα της μεθόδου αναφοράς.
c Οι μέθοδοι λήψης και προετοιμασίας δειγμάτων θα είναι σε συμφωνία με το EN 196-7.
d Ημέρα παράδοσης.
e Εάν τα δεδομένα δεν είναι κανονικά κατανεμημένα τότε η μέθοδος αξιολόγησης μπορεί να αποφασισθεί κατά περίπτωση.
f Εάν ο αριθμός δειγμάτων είναι τουλάχιστον ένας ανά εβδομάδα κατά την περίοδο ελέγχου, η αξιολόγηση μπορεί να γίνει με μεταβλητές.
h Λόγω αυτής της συχνής απαίτησης δοκιμών επιτρέπεται η ταχεία μέθοδος προσδιορισμού (βλ. κυρίως σώμα Προδιαγραφής: προσδιορισμός SO_3)
1 Μόνον όταν υπάρχουν απαιτήσεις από Εθνικούς Κανονισμούς

7.2 Κριτήρια στατιστικής συμμόρφωσης

7.2.1 Γενικά

Η συμμόρφωση θα διατυπώνεται με όρους στατιστικού κριτηρίου που θα βασίζεται:

α) στις χαρακτηριστικές τιμές που απαιτούνται για τις χημικές και φυσικές ιδιότητες, όπως ορίζονται λεπτομερώς στις παραγράφους 5.2 και 5.3 αυτής της Προδιαγραφής

β) στο εκατοστημόριο P_k του 10% στο οποίο βασίζεται η απαιτούμενη χαρακτηριστική τιμή

γ) στην επιτρεπόμενη πιθανότητα αποδοχής CR (customer's risk = ρίσκο καταναλωτή) κατά 5%

Η συμμόρφωση με τις απαιτήσεις αυτής της Προδιαγραφής θα επαληθεύεται είτε μέσω μεταβλητών είτε μέσω χαρακτηριστικών, όπως περιγράφεται στις παραγράφους 7.2.2 και 7.2.3 και όπως ορίζεται λεπτομερώς στον Πίνακα 2.

Το χρονικό διάστημα ελέγχου θα είναι 12 μήνες.

7.2.2 Επιθεώρηση μέσω μεταβλητών

Γι' αυτήν την επιθεώρηση, τα αποτελέσματα των δοκιμών ακολουθούν κανονική κατανομή. Ως συμμόρφωση ορίζεται η ικανοποίηση των παρακάτω σχέσεων (1) και (2):

$$\bar{x} - kA.s \geq L \qquad (1)$$

$$\bar{x} + k_A.s \leq U \qquad (2)$$

Όπου:

x: ο αριθμητικός μέσος όρος του συνόλου των αποτελεσμάτων των αυτοελεγχόμενων δοκιμών στο χρονικό διάστημα ελέγχου

S: η τυπική απόκλιση του συνόλου των αποτελεσμάτων των αυτοελεγχόμενων δοκιμών στο χρονικό διάστημα ελέγχου

k_A. η σταθερά αποδοχής (acceptability)

L: το οριζόμενο κάτω όριο, όπως αναφέρεται στην § 4

U: το οριζόμενο άνω όριο, όπως αναφέρεται στην § 4

Η σταθερά αποδοχής kA εξαρτάται από το εκατοστημόριο Pk στο οποίο βασίζεται η χαρακτηριστική τιμή, από την επιτρεπόμενη πιθανότητα αποδοχής CR και από τον αριθμό n των αποτελεσμάτων των δοκιμών. Οι τιμές του kA φαίνονται στον Πίνακα 3.

Πίνακας 3 Σταθερά αποδοχής kA (Pk = 10%) για CR=5%

Αριθμός αποτελεσμάτων δοκιμών «	kA[a]
20 έως 21	1,91
21 έως 23	1,89
24 έως 25	1,85
26 έως 27	1,82
28 έως 29	1,80
30 έως 34	1,78
35 έως 39	1,73
40 έως 44	1,70
45 έως 49	1,67
50 έως 59	1,65
60 έως 69	1,61
70 έως 79	1,58
80 έως 89	1,56
90 έως 99	1,54
100 έως 149	1,53
150 έως 199	1,48
200 έως 299	1,45
300 έως 399	1,42
≥400	1,40

[a] Μπορούν να χρησιμοποιηθούν επίσης και τιμές για την kA που αντιστοιχούν σε ενδιάμεσες τιμές του n

7.2.3 Επιθεώρηση μέσω χαρακτηριστικών

Ο αριθμός c_D των αποτελεσμάτων δοκιμών κάτω ή πάνω από την χαρακτηριστική τιμή θα μετράται και να συγκρίνεται με έναν αποδεκτό αριθμό c_A που υπολογίζεται από τον αριθμό n των αποτελεσμάτων των αυτοελεγχόμενων δοκιμών και από το εκατοστημόριο P_k όπως ορίστηκε στον πίνακα 3.

Ως συμμόρφωση ορίζεται η ικανοποίηση της σχέσεως (3):

$$c_D \leq c_A \qquad (3)$$

Η τιμή c_A εξαρτάται από το εκατοστημόριο P_k στον οποίο βασίζεται η χαρακτηριστική τιμή, από την αποδεκτή πιθανότητα αποδοχής c_R και από τον αριθμό η των αποτελεσμάτων των δοκιμών. Οι τιμές του c_A φαίνονται στον Πίνακα 4.

Πίνακας 4 Τιμές του c_A (P_k = 10%) για CR=5%

Αριθμός αποτελεσμάτων δοκιμών n[a]	c_A
20 έως 39	0
40 έως 54	1
55 έως 69	2
70 έως 84	3
85 έως 99	4
100 έως 109	5
≥110	0,075 (n - 30)

[a] αν ο αριθμός των αποτελεσμάτων δοκιμών είναι n <20 (για P_k = 10%) δεν είναι δυνατόν να οριστεί στατιστικά ένα κριτήριο συμμόρφωσης. Εντούτοις στις περιπτώσεις που n <20 μπορεί να χρησιμοποιηθεί το κριτήριο με c_A = 0.

7.3 Κριτήρια συμμόρφωσης μεμονωμένου αποτελέσματος

Πέραν των κριτηρίων στατιστικής συμμόρφωσης, η συμφωνία των αποτελεσμάτων των δοκιμών με τις απαιτήσεις της παρούσας Προδιαγραφής, απαιτεί και την επιβεβαίωση του ότι κάθε αποτέλεσμα δοκιμής θα ευρίσκεται εντός των ορίων τιμών μεμονωμένου αποτελέσματος που καθορίζονται στον Πίνακα 5.

Πίνακας 5 Τιμές ορίων για μεμονωμένα αποτελέσματα

Ιδιότητα	Τιμές ορίων μεμονωμένου αποτελέσματος
Απώλεια πύρωσης (ανώτατο όριο)	7% κ.β.
Λεπτότητα (ανώτατο όριο)	45% κ.β.
Διακύμανση λεπτότητας (ανώτατο και κατώτατο όριο)	±18 εκατοστ. μονάδες από την δηλωμένη τιμή
Χλωριόντα (ανώτατο όριο)	0.10% κ.β.
Ελεύθερο CaO (ανώτατο όριο)	3.5% κ.β.
Δραστικό SiO2 (κατώτατο όριο)	22% κ.β.
SO3 (ανώτατο όριο)	6% κ.β.
(SiO2+Al2O3+Fe2O3) (κατώτατο όριο)	65% κ.β.
Ολικά αλκάλια (ανώτατο όριο)	5,5% κ.β.
Διόγκωση (ανώτατο όριο)	10,0 mm
Δείκτης ενεργότητας στις 28 ημέρες (κατώτ. όριο)	70%
Δείκτης ενεργότητας στις 90 ημέρες (κατώτ. όριο)	80%
Διακύμανση πυκνότητας (ανώτατο και κατώτατο όριο)	± 225 kg/m^3 από την δηλωμένη τιμή

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β΄

ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΕΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΧΗΜΙΚΗΣ ΣΥΣΤΑΣΗΣ ΙΠΤΑΜΕΝΩΝ ΤΕΦΡΩΝ ΥΨΗΛΗΣ ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑΣ ΣΕ ΑΣΒΕΣΤΙΟ

Παράρτημα Β1: Προσδιορισμός απώλειας πύρωσης σε δείγματα Ιπτάμενης Τέφρας

1. Σκοπός

Περιγράφεται η μεθοδολογία προσδιορισμού της απώλειας πύρωσης σε δείγματα ιπτάμενης τέφρας, στους $975^0 \pm 25\ ^0C$ και σε οξειδωτική ατμόσφαιρα (παρουσία αέρα).

2. Περίληψη

Ορισμένο βάρος δείγματος ιπτάμενης τέφρας πυρώνεται στους $975^0 \pm 25\ ^0C$ παρουσία αέρα και για καθορισμένο χρονικό διάστημα.

3. Πρότυπα αναφοράς

ΕΛΟΤ ΕΝ 196 - 2 § 7 (Προσδιορισμός απώλειας πύρωσης σε δείγματα τσιμέντου)

ΕΛΟΤ ΕΝ 450-1, § 5.2.2 (Χρήση της ιπτάμενης τέφρας στο σκυρόδεμα)

4. Πεδίο εφαρμογής

Αυτή η μεθοδολογία μπορεί να εφαρμοστεί σε οποιοδήποτε εργαστηριακό προς ανάλυση δείγμα ιπτάμενης τέφρας ασβεστο-αργιλο-πυριτικής σύστασης.

5. Εξοπλισμός

- Αναλυτικός ζυγός ακριβείας με ικανότητα ζύγισης 0,1 mg.
- Κλίβανος υψηλής θερμοκρασίας, φυσικά εξαεριζόμενος και με ικανότητα ρύθμισης θερμοκρασίας τουλάχιστον στους 1000 ^0C.
- Εργαστηριακός ξηραντήρας, ο οποίος περιέχει άνυδρο υπερχλωρικό μαγνήσιο (Mg(ClO4)2), ή άλλο αφυγραντικό μέσο.
- Χωνευτήριο πορσελάνης, χωρητικότητας 20 - 25 mL, με κατάλληλο κάλυμμα.

6. Διαδικασία

- Πυρώνεται το χωνευτήριο πορσελάνης στους 975 ± 25 ^0C, μέχρι σταθερού βάρους (*)
- Ζυγίζεται το χωνευτήριο πορσελάνης (A g).
- Μηδενίζεται ο ζυγός, με το χωνευτήριο επάνω στον δίσκο ζύγισης.
- Ζυγίζεται 1g + 0,05 g (B g) ξηρού δείγματος ιπτάμενης τέφρας (μέσα στο χωνευτήριο πορσελάνης).
- Καλύπτεται το χωνευτήριο με το κάλυμμα του και τοποθετείται στον κλίβανο υψηλής θερμοκρασίας, στους 975 ± 25 ^0C.
- Μετά από πύρωση 20 λεπτών, απομακρύνεται το κάλυμμα και αφήνεται το χωνευτήριο στον φούρνο επιπλέον για 40 λεπτά.
- Λαμβάνεται το χωνευτήριο πορσελάνης από τον φούρνο, τοποθετείται στον εργαστηριακό ξηραντήρα και αφήνεται να ψυχθεί (στη θερμοκρασία του εργαστηριακού χώρου).
- Ζυγίζεται το χωνευτήριο με το περιεχόμενο του (το πυρωμένο υπόλειμμα δείγματος (Γ g).
- Επαναλαμβάνονται οι διαδικασίες πύρωσης (για 15 min στους 975 ± 25 ^0C), ψύξης και ζύγισης του χωνευτηρίου και του περιεχομένου του, μέχρι σταθερού βάρους (*).

8. Υπολογισμοί

Υπολογίζεται η απώλεια πύρωσης, εκφρασμένη ως % κ. β. ξηρού δείγματος, με τον τύπο:

[% Απώλεια πύρωσης] = 100 - [(Γ- Α)/Β] x 100

όπου:

Α: είναι το βάρος του άδειου χωνευτηρίου, σε g,

Β: είναι το βάρος του προς ανάλυση ξηρού δείγματος, σε g και

Γ: είναι το βάρος του χωνευτηρίου + του πυρωμένου υπολείμματος του δείγματος, σε g.

Τυπική απόκλιση της επαναληψιμότητας: 0.04%

Τυπική απόκλιση της αναπαραγωγιμότητας: 0.08%

9. Παρεμβολές & διόρθωση αποτελεσμάτων

Οι θειούχες ενώσεις που περιέχονται στο ξηρό δείγμα της ιπτάμενης τέφρας, κατά την πύρωση του σε οξειδωτική ατμόσφαιρα (παρουσία αέρα) οξειδώνονται προς θειικές ενώσεις κατά την αντίδραση:

$$S^{2-} + 2O_2 \rightarrow SO_4^{2}$$

Επομένως η απώλεια πύρωσης, που προσδιορίζεται με τη διαδικασία που περιγράφεται στη παράγραφο 7 αυτής της μεθόδου, είναι μικρότερη της πραγματικής σε ποσοστό που αντιστοιχεί στην ισοδύναμη περιεκτικότητα του οξυγόνου που έχει αντιδράσει με το ποσοστό των θειούχων του ξηρού δείγματος της ιπτάμενης τέφρας (% S^{2-}), η οποία είναι:

$$4 \times 15{,}999 / 32{,}06 \times (\%S^{2-}) = 1{,}996 \times (\%S^{2-})$$

Η πραγματική απώλεια πύρωσης τον δείγματος της ξηρής ιπτάμενης τέφρας προκύπτει με προσαύξηση του αποτελέσματος της παραγράφου 7 με το ποσοστό 1,996 x (% S^{2-}):

Η πραγματική απώλεια πύρωσης = [% Απώλεια πύρωσης] + 1,996 x (% S^{2-})

Η περιεκτικότητα του δείγματος της ξηρής ιπτάμενης τέφρας σε θειούχες ενώσεις βρίσκεται ως εξής:

- Προσδιορίζεται η περιεκτικότητα του ξηρού δείγματος της ιπτάμενης τέφρας σε θειικά (SO_4^{2-}), όπως περιγράφεται στη σχετική μεθοδολογία.
- Εκφράζεται το αποτέλεσμα της ανάλυσης σε % κ. β. περιεκτικότητα ως SO_3 του ξηρού δείγματος της τέφρας (% SO_3)$_{αρχικό}$
- Προσδιορίζεται η περιεκτικότητα του πυρωμένου υπολείμματος; του δείγματος της ιπτάμενης τέφρας (στους $975^0 \pm 25\ ^0$) σε θειικά (SO_4^{2-}), όπως περιγράφεται στη σχετική μεθοδολογία.
- Εκφράζεται το αποτέλεσμα της ανάλυσης σε % κ. β. περιεκτικότητα ως SO_3 του ξηρού δείγματος της τέφρας (% SO_3)$_{τελικό}$
- Υπολογίζεται η περιεκτικότητα των θειικών (SO_4^{2-}), που οφείλεται στην οξείδωση των θειούχων ενώσεων, από τη διαφορά των δύο παραπάνω προσδιορισμών:

(Δ) = (% SO_3)$_{τελικό}$]- (% SO_3)$_{αρχικό}$]

εκφρασμένη ως σε % κ. β. SO_3 του ξηρού δείγματος της τέφρας

- Υπολογίζεται τη περιεκτικότητα του δείγματος της ξηρής ιπτάμενης τέφρας σε θειούχες ενώσεις (% S^{2-}), από τον τύπο:

$$(\%\ S^{2-}) = (\Delta) \times 32{,}06/80{,}0622 = 0{,}4 \times (\Delta).$$

Επομένως:

Η πραγματική απώλεια πύρωσης =

[% Απώλεια πύρωσης] + 1,996 x 0,4 x (Δ) = [% Απώλεια πύρωσης] + 0,8 x (Δ)

Άλλες δευτερεύουσες παρεμβολές θεωρούνται αμελητέες.

10. Συμπληρωματικές πληροφορίες

(*) Πύρωση μέχρι σταθερού βάρους: Εφαρμόζονται οι διαδικασίες πύρωσης - ψύξης στον εργαστηριακό

ξηραντήρα - ζύγισης, μέχρις ότου η διαφορά, μεταξύ δύο διαδοχικών ζυγίσεων, να είναι μικρότερη των 0,0005 g.

- Εφόσον εφαρμοστεί η διόρθωση του αποτελέσματος της απώλειας πύρωσης, που οφείλεται στις θειούχες ενώσεις ή σε οποιονδήποτε άλλο παράγοντα παρεμβολών, αυτό θα δηλώνεται στην έκθεση αποτελεσμάτων.

11. Τροποποιήσεις

Στο πρότυπο ΕΝ 450-1/2001, (Χρήση της ιπτάμενης τέφρας στο σκυρόδεμα), στη παράγραφο 5.2.2, αναφέρεται ότι η απώλεια πύρωσης θα προσδιορίζεται όπως αναφέρεται στο πρότυπο ΕΛΟΤ ΕΝ 196 - 2 & 7 (Προσδιορισμός απώλειας πύρωσης σε δείγματα τσιμέντου), αλλά με τροποποίηση του χρόνου πύρωσης σε 1 ώρα.

Ο καταμερισμός του χρόνου της 1 h για τη πύρωση του δείγματος με και χωρίς το κάλυμμα του χωνευτηρίου, θα είναι ανάλογος με αυτόν που αναφέρεται στο πρότυπο ΕΛΟΤ ΕΝ 196 - 2 (12).

Παράρτημα Β1α: Προσδιορισμός ολικού και καύσιμου άνθρακα σε δείγματα Ιπτάμενης Τέφρας

1. Σκοπός

Περιγράφεται η μεθοδολογία προσδιορισμού του ολικού και του καύσιμου άνθρακα, που περιέχεται σε δείγματα ιπτάμενης τέφρας, με την ταχεία μέθοδο καύσης του δείγματος σε επαγωγικό φούρνο και ο ποσοτικός προσδιορισμός του παραγόμενου διοξειδίου του άνθρακα (CO2) με την μέθοδο απορρόφησης στη περιοχή του υπερύθρου (IR).

2. Περίληψη

2.1 Για τον προσδιορισμό του ολικού άνθρακα

- Ορισμένο βάρος δείγματος ξηρής ιπτάμενης τέφρας αναμιγνύεται με κατάλληλα μέσα (οξειδωτικά και επιταχυντές καύσης), σε χωνευτήριο μιας χρήσης.
- Το μίγμα καίγεται, σε ρεύμα οξυγόνου, σε σωληνωτό κλίβανο και σε κατάλληλη θερμοκρασία.
- Η υγρασία και τα σωματίδια που παράγονται κατά την καύση δεσμεύονται σε κατάλληλες παγίδες (γεμάτες από άνυδρο υπερχλωρικό μαγνήσιο).
- Ο άνθρακας του δείγματος οξειδώνεται προς διοξείδιο του άνθρακα το οποίο μαζί με τη περίσσεια οξυγόνου περνούν μέσω κυψελίδας, η οποία διαπερνάται από το ακτινοβολία της πηγής υπερύθρου.
- Το διοξείδιο του άνθρακα απορροφά ενέργεια σε συγκεκριμένο μήκος κύματος του φάσματος υπερύθρου. Καθώς τα αέρια διέρχονται μέσω της κυψελίδας, το διοξείδιο του άνθρακα απορροφά ενέργεια, με αποτέλεσμα στον ανιχνευτή υπερύθρου να φθάνει λιγότερη ενέργεια. Όλη η υπόλοιπη υπέρυθρη ενέργεια εμποδίζεται να φθάσει στον ανιχνευτή με κατάλληλο φίλτρο.
- Η απορρόφηση της ενέργειας του φάσματος υπερύθρου μπορεί να αποδοθεί μόνο στο διοξείδιο του άνθρακα. Η συγκέντρωση του είναι ανάλογη της μεταβολής της ενέργειας που φθάνει στον ανιχνευτή.
- Η ίδια κυψελίδα χρησιμοποιείται σαν θάλαμος και αναφοράς και μέτρησης.

2.2 Για τον προσδιορισμό του καύσιμου άνθρακα

- Ορισμένο βάρος δείγματος ξηρής ιπτάμενης τέφρας οξυνίζεται με ισχυρό οξύ για τη διάσπαση των ανόργανων ανθρακικών ενώσεων.
- Μετά την απομάκρυνση των ανθρακικών το υπόλειμμα του δείγματος ξηραίνεται ήπια
- Στο ξηρό υπόλειμμα, που περιέχει τον καύσιμο άνθρακα του ξηρού δείγματος της ιπτάμενης τέφρας, προσδιορίζεται ο άνθρακας με τη ίδια ταχεία τεχνική που αναφέρθηκε στη παράγραφο 2.1

3. Πρότυπα αναφοράς

ASTM D 6316-00 (ASTM D 5016-00)

4. Πεδίο εφαρμογής

Η μεθοδολογία αυτή μπορεί να εφαρμοστεί σε οποιοδήποτε εργαστηριακό προς ανάλυση δείγμα ιπτάμενης τέφρας ασβεστο-αργιλο-πυριτικής σύστασης.

5. Εξοπλισμός

Για την εκτέλεση αυτής της μεθοδολογίας χρειάζεται αυτόματος αναλυτής άνθρακα για τον προσδιορισμό του άνθρακα με τη τεχνική της απορρόφησης στη περιοχή υπερύθρου, που διατίθεται στο εμπόριο από αρκετούς κατασκευαστικούς Οίκους.

Ο αναλυτής άνθρακα θα έχει ενσωματωμένο σωληνωτό φούρνο, θερμαινόμενο ηλεκτρικά ή επαγωγικά, ικανό να αναπτύξει υψηλή θερμοκρασία, τέτοια ώστε να είναι επαρκής για τη πλήρη μετατροπή του άνθρακα σε διοξείδιο του άνθρακα.

Λεπτομέρειες ως προς τη δομή τέτοιων αναλυτών και των παρελκομένων αυτών, αναφέρονται στα Τεχνικά φυλλάδια των Κατασκευαστικών Οίκων.

Οι αναλυτές αυτοί πρέπει να έχουν βαθμονομηθεί με τη χρήση επικυρωμένων υλικών αναφοράς (CRM's), έτσι ώστε να καλύπτουν τη περιοχή συγκεντρώσεων του άνθρακα των δειγμάτων τέφρας που αναλύονται.

ΣΗΜΕΙΩΣΗ: - Αρκετοί Κατασκευαστικοί Οίκοι διαθέτουν αυτόματους αναλυτές ταυτόχρονης ανάλυσης άνθρακα και θείου.

- Αρκετοί Κατασκευαστικοί Οίκοι διαθέτουν αυτόματους αναλυτές άνθρακα με διαφορετικό σύστημα ανίχνευσης του παραγόμενου διοξειδίου του άνθρακα (από εκείνο του IR, που αναφέρεται σε αυτή τη μέθοδο).

6. Αντιδραστήρια

Κατά την εκτέλεση αυτής της μεθοδολογίας χρησιμοποιούνται μόνο αντιδραστήρια αναλυτικής καθαρότητας:

- Επιταχυντές καύσης, ανάλογα με τις συστάσεις του κατασκευαστή της συσκευής.
- Οξυγόνο καθαρότητας 99,5 % min.
- Διάλυμα νιτρικού οξέος, 10%.

7. Διαδικασία

7.1 Προετοιμασία της συσκευής

Θα γίνει σύμφωνα με τις οδηγίες του κατασκευαστή.

7.2 Βαθμονόμηση του συστήματος ανίχνευσης δια υπέρυθρων.

Επιλέγονται Πιστοποιημένα Υλικά Αναφοράς με γνωστές τιμές άνθρακα, επί ξηρού, στη περιοχή συγκεντρώσεων των δειγμάτων που θα αναλυθούν. Για την αρχική βαθμονόμηση και τον περιοδικό έλεγχο της καμπύλης βαθμονόμησης του οργάνου (ευθεία γραμμή), χρειάζονται τουλάχιστον τρία πρότυπα υλικά για κάθε περιοχή συγκεντρώσεων άνθρακα. Δύο από τα πρότυπα θα καλύπτουν την περιοχή συγκέντρωσης των τιμών του άνθρακα και το τρίτο θα είναι κοντά στο μέσον της αναμενόμενης περιοχής.

Όταν εκτελείται βαθμονόμηση ενός σημείου θα χρησιμοποιείται ένα πρότυπο υλικό, με τιμή άνθρακα υψηλότερη από την αναμενόμενη περιοχή των δειγμάτων που θα αναλυθούν.

7.3 Διαδικασία βαθμονόμησης

Ορισμένη ποσότητα από το κάθε πρότυπο υλικό αναφοράς (CRM's) ξηραίνεται μέχρι σταθερού βάρους και φυλάσσεται σε εργαστηριακό ξηραντήρα.

Η συσκευή βαθμονομείται σύμφωνα με τις Οδηγίες του κατασκευαστή, με χρησιμοποίηση, για το κάθε υλικό αναφοράς, των αποτελεσμάτων πέντε προσδιορισμών, τα οποία θα βρίσκονται μέσα στα όρια αβεβαιότητας της πιστοποιημένης περιεκτικότητας τους σε άνθρακα.

7.4 Περιοδικός έλεγχος βαθμονόμησης.

Σε τακτά χρονικά διαστήματα ελέγχεται τόσο η σταθερότητα της συσκευής όσο και η βαθμονόμηση της, με την ανάλυση ενός δείγματος ελέγχου. Το δείγμα αυτό μπορεί να είναι ή ένα από τα πιστοποιημένα Υλικά Αναφοράς, που χρησιμοποιήθηκε στη βαθμονόμηση της συσκευής, ή οποιοδήποτε άλλο υλικό αναφοράς με πιστοποιημένη περιεκτικότητα σε άνθρακα.

Από τα αποτελέσματα του περιοδικού ελέγχου της συσκευής αποφασίζεται η τυχόν επαναβαθμονόμησή της.

7.5 Ανάλυση δείγματος

7.5.1 Για τον προσδιορισμό του ολικού άνθρακα

- Προετοιμάζεται η συσκευή σύμφωνα με τις οδηγίες του κατασκευαστή.
- Ζυγίζεται ορισμένο βάρος ξηρής ιπτάμενης τέφρας σε χωνευτήριο μιας χρήσης.
- Αναμιγνύεται προσεκτικά το δείγμα με τα κατάλληλα μέσα (οξειδωτικά και επιταχυντές καύσης), που προτείνει ο κατασκευαστής.
- Τοποθετείται το χωνευτήριο με το δείγμα σε κατάλληλη θέση στη συσκευή, μέσω της οποίας το δείγμα οδηγείται στο φούρνο.
- Μετά την ολοκλήρωση της καύσης, σύμφωνα με τη διαδικασία που προτείνει ο κατασκευαστής, η συσκευή δίνει κατ' ευθεία την εκατοστιαία περιεκτικότητα του δείγματος σε ολικό άνθρακα.

7.5.2 Για τον προσδιορισμό του καύσιμου άνθρακα

- Ζυγίζονται 100 - 500 mg ξηρής ιπτάμενης τέφρας στο χωνευτήριο μιας χρήσης, με ακρίβεια 0,1 mg.
- Προστίθεται στο δείγμα το διάλυμα του νιτρικού οξέος 10%, για τη διάσπαση των ανόργανων ανθρακικών ενώσεων, κατά σταγόνες, μέχρι τη πλήρη διαβροχή του.
- Αφήνεται το δείγμα να παραμείνει στο όξινο περιβάλλον για μερικά λεπτά.
- Ξηραίνεται το υπόλειμμα του δείγματος, σε θερμαντική πλάκα, με ήπια θέρμανση (< 150^{0}C) και μεγάλη προσοχή, ώστε το δείγμα να μην πεταχτεί έξω από το χωνευτήριο.
- Αφήνεται το χωνευτήριο με το υπόλειμμα του δείγματος να ψυχθεί
- Στο ξηρό υπόλειμμα, που περιέχει τον καύσιμο άνθρακα του ξηρού δείγματος της ιπτάμενης τέφρας, προσδιορίζεται ο άνθρακας με τη ίδια ταχεία τεχνική που αναφέρθηκε στη παράγραφο 7.5.1

Η συσκευή δίνει κατ' ευθεία την εκατοστιαία περιεκτικότητα του δείγματος σε καύσιμο άνθρακα

8. Υπολογισμοί

Από τα αποτελέσματα των δύο προσδιορισμών υπολογίζεται και ο άνθρακας σε μορφή ανθρακικών ενώσεων του δείγματος, ως εξής:

% C (ως ανθρακικά) = (Ολικός άνθρακας) - (Καύσιμος άνθρακας)

9. Συμπληρωματικές πληροφορίες

- Ως Πρότυπα Υλικά Αναφοράς με γνωστές τιμές άνθρακα, επί ξηρού, για τη βαθμονόμηση και τον περιοδικό έλεγχο συσκευών προσδιορισμού άνθρακα θα χρησιμοποιηθούν και αντιδραστήρια υψηλής αναλυτικής καθαρότητας, όπως EDTA (με ολικό C: 1,07 %), CaCO3 (με ολικό C: 12,00 %), ή πρότυπο άνθρακα (NIST 1632b) (με ολικό C: 6,86 % ± 0,26 %).
- Τα χωνευτήρια που χρησιμοποιούνται στον προσδιορισμό του καύσιμου άνθρακα πρέπει να μη περιέχουν ανθρακικά και να μη προσβάλλονται από το διάλυμα του νιτρικού οξέος.
- Τα δείγματα που περιέχουν ελεύθερο οξείδιο του ασβεστίου (CaO) θα προστατεύονται από παρατεταμένη έκθεση στον ατμοσφαιρικό αέρα, καθόσον απορροφούν διοξείδιο του άνθρακα, και μπορεί να δώσουν εσφαλμένα αποτελέσματα ολικού άνθρακα.

Δεν θα χρησιμοποιηθεί πυκνό νιτρικό οξύ για την διάσπαση των ανθρακικών γιατί μπορεί παράλληλα να οξειδώσει και μέρος του καύσιμου άνθρακα.

- Η κατάλληλη υψηλή θερμοκρασία, της συσκευής για την ανάλυση του ολικού άνθρακα, προσδιορίζεται με την ανάλυση προτύπου δείγματος ανθρακικών.

Παράρτημα Β2: Προσδιορισμός Χλωριόντων σε δείγματα Ιπτάμενης Τέφρας

1. Σκοπός

Περιγράφεται η μεθοδολογία προσδιορισμού της ολικής συγκέντρωσης των αλογόνων εκτός του φθορίου σε δείγματα ιπτάμενης τέφρας με ογκομέτρηση.

2. Περίληψη

Ορισμένο βάρος ξηρού δείγματος υφίσταται κατεργασία με θερμό νιτρικό οξύ, διηθείται, εκπλύνεται το ίζημα, και στο διήθημα και στα υγρά έκπλυσης, αφού ψυχθούν στους 25^{0}C, γίνεται ογκομετρικός προσδιορισμός των χλωριόντων με τη χρήση πρότυπων διαλυμάτων νιτρικού αργύρου, θειοκυανιούχου αμμωνίου και με δείκτη-διάλυμα άλατος τρισθενούς σιδήρου

3. Πρότυπα αναφοράς

ΕΛΟΤ ΕΝ 196-2 § 4

4. Πεδίο εφαρμογής

Η μεθοδολογία μπορεί να εφαρμοσθεί σε οποιοδήποτε εργαστηριακό προς ανάλυση δείγμα ιπτάμενης τέφρας ασβεστο-αργιλλο-πυριτικής σύστασης

5. Εξοπλισμός

- Αναλυτικός ζυγός ακριβείας με ικανότητα ζύγισης 0,1 mg
- Προχοΐδα 10 mL με υποδιαίρεση 0,1 mL
- Εργαστηριακός ξηραντήρας ο οποίος περιέχει άνυδρο υπερχλωρικό μαγνήσιο ($Mg(ClO_4)_2$) ή άλλο αφυγραντικό μέσο
- Ηθμός διηθητικού χαρτιού (Κυανής ταινίας, πορώδες 0,45 μm)
- Σιφώνιο εκροής των 5 mL
- Ποτήρι ζέσης των 250 mL
- Κωνική φιάλη των 500 mL
- Μαγνητικός αναδευτήρας
- Χωνί ταχείας διήθησης

6. Αντιδραστήρια

Κατά την εκτέλεση της μεθοδολογίας χρησιμοποιούνται μόνο αντιδραστήρια αναλυτικής καθαρότητας και απιονισμένο νερό:

- Πυκνό νιτρικό οξύ (HNO_3)
- Αραιό νιτρικό οξύ 1+2
- Αραιό νιτρικό οξύ 1 + 100
- Νιτρικός Άργυρος ($AgNO_3$) ο οποίος έχει ξηρανθεί στους 150^{0}C
- Διάλυμα νιτρικού αργύρου 0,05 mol/ L

Διαλύονται 8,494 g νιτρικού αργύρου σε απιονισμένο νερό εντός ογκομετρικής φιάλης των 1000 mL και αραιώνεται το διάλυμα μέχρι την χαραγή. Το διάλυμα φυλάσσεται σε σκούρα φιάλη και προστατεύεται από το φως

- Θειοκυανιούχο αμμώνιο (NH_4SCN)
- Διάλυμα θειοκυανιούχου αμμωνίου 0,05 mol /L

Διαλύονται 3,8 g θειοκυανιούχου αμμωνίου σε νερό και αραιώνονται σε ογκομετρική φιάλη των 1000 mL μέχρι την χαραγή.

- Εναμμώνιος θειικός σίδηρος (III) ($NH_4Fe(SO_4)2.12H_2O$
- Διάλυμα δείκτου

Σε 100 mL κεκορεσμένου διαλύματος εναμμώνιου θειικού σιδήρου σε νερό, προστίθενται 10 mL νιτρικού οξέος 1+2.

7. Διαδικασία

- Ζυγίζονται 5g ± 0,05 g ξηρού δείγματος ιπτάμενης τέφρας
- Τοποθετείται σε υάλινο ποτήρι ζέσης των 250 mL και προστίθενται 50 mL αραιό νιτρικό οξύ 1+2
- Θερμαίνεται μέχρι βρασμού με ανάδευση (μαγνητικός αναδευτήρας) και συνεχίζεται ο βρασμός για 1 λεπτό ακόμη
- Προστίθενται στο ζεστό διάλυμα, 5 mL διάλυμα νιτρικού αργύρου 0,05 mol / L με το σιφώνιο και ο βρασμός συνεχίζει για άλλο 1 λεπτό
- Διηθείται με χωνί ταχείας διήθησης και χάρτινο ηθμό κυανής ταινίας που έχει προηγουμένως πλυθεί με αραιό νιτρικό οξύ 1 + 100 σε κωνική των 500 mL Μετά το τέλος της διήθησης εκπλύνεται το ποτήρι ζέσης, το γυάλινο ραβδάκι για την ανάδευση καθώς και ο ηθμός με αραιό νιτρικό οξύ 1 + 100. Η ποσότητα του διηθήματος και των εκπλυμάτων δεν θα υπερβαίνουν τα 200 mL
- Στο υγρό δείγμα πλέον προστίθενται 5mL διάλυμα δείκτου εναμμώνιου θειικού σιδήρου.
- Γίνεται ογκομέτρηση με το διάλυμα θειοκυανιούχου αμμωνίου με σύγχρονη ανάδευση, μέχρι μία σταγόνα αυτού χρωματίσει το διάλυμα του δείγματος ερυθροφαιό και η χρώση δεν εξαφανίζεται πλέον με την ανάδευση.
- Σημειώνεται ο όγκος V_1 που καταναλώθηκε
- Γίνεται η ίδια διαδικασία χωρίς όμως να χρησιμοποιηθεί τέφρα ως δείγμα, προκειμένου να γίνει ο έλεγχος με τυφλό δείγμα και σημειώνεται ο όγκος V_2

8. Υπολογισμοί

Υπολογίζεται η περιεκτικότητα των χλωριόντων εκπεφρασμένη ως επί % κ.β ξηρού δείγματος με χρησιμοποίηση του τύπου:

Cl^- - = 1,773/1000 x (V_2 - V_1) x 100/ m_1 = 0,1773 x (V_2 - V_1)/ m_1

όπου:

m_1: η μάζα του δείγματος της ιπτάμενης τέφρας

V_1: ο όγκος του διαλύματος του θειοκυανιούχου αμμωνίου που καταναλώθηκε για την ογκομέτρηση του διαλύματος του δείγματος

V_2: ο όγκος του διαλύματος του θειοκυανιούχου αμμωνίου που καταναλώθηκε για την ογκομέτρηση του τυφλού διαλύματος.

Τυπική απόκλιση της επαναληψιμότητας: 0,005%.

Τυπική απόκλιση της αναπαραγωγισιμότητας: 0,010%.

9. Παρεμβολές & διόρθωση αποτελεσμάτων

Οι θειούχες ενώσεις που περιέχονται στο ξηρό δείγμα της ιπτάμενης τέφρας κατά την διαλυτοποίηση με νιτρικό οξύ οξειδώνονται προς θειικές χωρίς όμως να επηρεάσουν την μέτρηση.

10. Συμπληρωματικές πληροφορίες

Ο μέσος όρος των δύο προσδιορισμών στρογγυλοποιείται στο πλησιέστερο 0,01%.

Παράρτημα Β3: Προσδιορισμός Θειικών

Αναφέρονται δύο μέθοδοι.

Η πρώτη προσδιορίζει τις θειικές ενώσεις που περιέχονται στην τέφρα και είναι αρκετά χρονοβόρος.

Η δεύτερη προσδιορίζει το ολικό θείο και μέσω αυτού, σύμφωνα με τη διαδικασία που προτείνει ο κατασκευαστής, η συσκευή δίνει κατ' ευθεία την εκατοστιαία περιεκτικότητα του δείγματος εκπεφρασμένη σε τριοξείδιο του θείου SO3.

Δεδομένου ότι η δεύτερη μέθοδος είναι ταχύτατη, προτείνεται για τον προσδιορισμό των θειικών για τον έλεγχο της βιομηχανικής παραγωγής των ασβεστούχων τεφρών, καίτοι δίδει ελαφρά αυξημένες τιμές θειικών συγκρινόμενη με την πρώτη.

Παράρτημα Β3α: Σταθμικός προσδιορισμός θειικών σε δείγματα ΙΤ

1. Σκοπός

Περιγραφή της μεθοδολογίας σταθμικού προσδιορισμού των θειικών ενώσεων, που περιέχονται σε δείγματα ιπτάμενης τέφρας ως θειικό βάριο.

2. Περίληψη

Ορισμένο βάρος δείγματος ιπτάμενης τέφρας διαλυτοποιείται με υδροχλωρικό οξύ. Στο όξινο διάλυμα του δείγματος, με pH 1 έως 1,5, προστίθεται περίσσεια διαλύματος χλωριούχου βαρίου. Τα θειικά καταβυθίζονται ως θειικό βάριο.

3. Πρότυπα Αναφοράς

ΕΛΟΤ ΕΝ 196-2, § 8. (Προσδιορισμός θειικών σε δείγματα τσιμέντου)

4. Πεδίο Εφαρμογής

Αυτή η μεθοδολογία μπορεί να εφαρμοστεί σε οποιοδήποτε, εργαστηριακό προς ανάλυση, δείγμα ιπτάμενης τέφρας ασβεστο-αργιλο-πυριτικής σύστασης.

5. Εξοπλισμός

- Αναλυτικός ζυγός ακριβείας με ικανότητα ζύγισης 0,1 mg.
- Κλίβανος υψηλής θερμοκρασίας, φυσικά εξαεριζόμενος και με ικανότητα ρύθμισης θερμοκρασίας τουλάχιστον στους 1000 ^{0}C.
- Εργαστηριακός ξηραντήρας ο οποίος περιέχει άνυδρο υπερχλωρικό μαγνήσιο ($Mg(ClO_4)_2$) (ή άλλο αφυγραντικό μέσο).
- Χωνευτήριο πορσελάνης, χωρητικότητας 20 - 25 mL, με κατάλληλο κάλυμμα.

6. Αντιδραστήρια

Κατά την εκτέλεση αυτής της μεθοδολογίας χρησιμοποιούνται μόνο αντιδραστήρια αναλυτικής καθαρότητας και απιονισμένο νερό.

- Πυκνό υδροχλωρικό οξύ (HCl), πυκνότητας περίπου 1,19 g/cm^3.
- Υδροχλωρικό οξύ (HCl) (1+11).

Προετοιμάζεται με αραίωση 10 mL πυκνού υδροχλωρικού οξέος με 110 mL απιονισμένου νερού.

- Υδροξείδιο του αμμωνίου (1+16).

Προετοιμάζεται με αραίωση 10 mL πυκνού υδροξειδίου του αμμωνίου (πυκνότητας περίπου 0,90 g/cm^3) με 160 mL απιονισμένου νερού

- Διάλυμα χλωριούχου βαρίου.

Προετοιμάζεται με διάλυση 12 g χλωριούχου βαρίου (BaCl2.2H2O) σε απιονισμένο νερό και αραίωση του διαλύματος μέχρι τελικού όγκου 100 mL.

- Διάλυμα νιτρικού αργύρου (AgNO3).
- Προετοιμάζεται με διάλυση 0,5 g νιτρικού αργύρου ($AgNO_3$) σε απιονισμένο νερό, προσθήκη 10 mL πυκνού νιτρικού οξέος και αραίωση του διαλύματος μέχρι τελικού όγκου 100 mL.

7. Διαδικασία

- Ζυγίζεται 1 g ± 0,05 g (Β g) ξηρού δείγματος ιπτάμενης τέφρας.
- Μεταφέρεται ποσοτικά το δείγμα σε ποτήρι ζέσεως των 250 mL και προστίθενται 90 ml απιονισμένου νερού.
- Ενώ αναδεύεται έντονα το μίγμα του δείγματος με το νερό, προστίθενται 10 mL πυκνού υδροχλωρικού οξέος
- Θερμαίνεται το διάλυμα ήπια, μέχρι την πλήρη αποσύνθεση του δείγματος και διατηρείται το διάλυμα για 15 λεπτά περίπου σε θερμοκρασία μόλις κάτω από το σημείο βρασμού.
- Διηθείται το αδιάλυτο υπόλειμμα του δείγματος, χρησιμοποιώντας φίλτρο κυανής ταινίας (πορώδους 0,45 μm).
- Ξεπλένεται το φίλτρο με το υπόλειμμα πολύ καλά με ζεστό νερό, μέχρι απουσίας χλωροϊόντων στο νερό έκπλυσης (*).
- Προστίθεται στο διήθημα απιονισμένο νερό, μέχρι συνολικού όγκου περίπου 250 ml (αν είναι απαραίτητο).
- Ρυθμίζεται το pH του διαλύματος, σε τιμή μεταξύ 1 και 1,5, χρησιμοποιώντας το αραιωμένο υδροχλωρικό οξύ (1+11) ή το διάλυμα του υδροξειδίου του αμμωνίου (1+16).
- Θερμαίνεται το διάλυμα μέχρι το σημείο βρασμού και το βράζεται για 5 λεπτά.
- Ελέγχεται το διάλυμα ώστε σε αυτή τη φάση να είναι τελείως διαυγές.
- Αναδεύεται το διάλυμα έντονα και διατηρώντας το στη θερμοκρασία βρασμού προστίθενται 10 mL διαλύματος χλωριούχου βαρίου. Σχηματίζεται ίζημα θειικού βαρίου ($BaSO_4$).
- Συνεχίζεται ο βρασμός για 15 λεπτά επιπλέον (για τον κατάλληλο σχηματισμό του ιζήματος του θειικού βαρίου).
- Αφήνεται το διάλυμα σε ηρεμία 12 έως 24 ώρες, σε θερμοκρασία μεγαλύτερη των 60^{0}C και μικρότερη του σημείου βρασμού αυτού.
- Διηθείται το ίζημα, χρησιμοποιώντας φίλτρο κυανής ταινίας.
- Ξεπλένεται το φίλτρο με το ίζημα πολύ καλά με ζεστό νερό, μέχρι απουσίας χλωροϊόντων στο νερό έκπλυσης (*).
- Μεταφέρεται το φίλτρο με το περιεχόμενο του σε προζυγισμένο χωνευτήριο πορσελάνης (Α g) το οποίο έχει ήδη πυρωθεί, μέχρι σταθερού βάρους (**).
- Ξηραίνεται το χωνευτήριο με το περιεχόμενο του και τοποθετείται στον κλίβανο υψηλής θερμοκρασίας.
- Ανυψώνεται σταδιακά η θερμοκρασία ώστε το φίλτρο να τεφροποιηθεί στην οξειδωτική ατμόσφαιρα του φούρνου, χωρίς να αναφλεγεί.
- Πυρώνεται το ίζημα στους 975 ± 25 ^{0}C, μέχρι σταθερού βάρους (**).
- Εξάγεται το χωνευτήριο από τον φούρνο, τοποθετείται στον εργαστηριακό ξηραντήρα και αφήνεται να ψυχθεί (στη θερμοκρασία του εργαστηριακού χώρου).
- Ζυγίζεται το χωνευτήριο με το ίζημα του θειικού βαρίου ($BaSO_4$). (Γ g).

ΣΗΜΕΙΩΣΗ: Χρόνος πύρωσης περίπου 15 min είναι αρκετός για την απόκτηση του σταθερού βάρους.

8. Υπολογισμοί

- Υπολογίζεται το βάρος του θειικού βαρίου ($BaSO_4$), χρησιμοποιώντας τον τύπο:

Θειικό βάριο ($BaSO_4$) = Γ - Α

όπου:

Α: είναι το βάρος του άδειου χωνευτηρίου, σε g, και

Γ: είναι το βάρος του χωνευτηρίου με το ίζημα του θειικού βαρίου, σε g.

- Υπολογίζεται η περιεκτικότητα του δείγματος σε τριοξείδιο του θείου (SO3) (θειικό ανυδρίτη), εκφρασμένη ως σε % κ. β. SO3 του ξηρού δείγματος της τέφρας, χρησιμοποιώντας τον τύπο:

% SO3 = [(Δ) x 0,343 / Β] x 100

Τυπική απόκλιση της επαναληψιμότητας: 0,07%.

Τυπική απόκλιση της αναπαραγωγισιμότητας: 0,08%.

9. Συμπληρωματικές Πληροφορίες

(*) Έκπλυση φίλτρου και ιζήματος μέχρις απουσίας χλωριόντων: Μετά από πολύ καλή έκπλυση αυτών, συλλέγεται σε δοκιμαστικό σωλήνα μικρή ποσότητα διηθήματος. Προστίθενται μερικές σταγόνες διαλύματος νιτρικού αργύρου ($AgNO_3$).

Αν το διήθημα δεν θολώσει, δεν σχηματίζεται ίζημα χλωριούχου αργύρου (AgCl), επομένως δεν περιέχει χλωριόντα.

Αν το διήθημα θολώσει, συνεχίζονται οι εκπλύσεις φίλτρου και ιζήματος και οι περιοδικοί έλεγχοι του διηθήματος με το διάλυμα νιτρικού αργύρου ($AgNO_3$), μέχρι να είναι αρνητικό το αποτέλεσμα της δοκιμής.

(**) Πύρωση μέχρι σταθερού βάρους: Εφαρμόζονται οι διαδικασίες πύρωσης - ψύξης στον εργαστηριακό ξηραντήρα - και ζύγισης, μέχρις ότου, η διαφορά μεταξύ δύο διαδοχικών ζυγίσεων να είναι μικρότερη των 0,0005 g.

Παράρτημα Β3β: Προσδιορισμός ολικού θείου σε δείγματα ΙΤ

1. Σκοπός

Αυτή η μεθοδολογία περιγράφει τον προσδιορισμό του ολικού θείου, που περιέχεται σε δείγματα ιπτάμενης τέφρας, με την ταχεία μέθοδο καύσης του δείγματος σε φούρνο υψηλής θερμοκρασίας και τον ποσοτικό προσδιορισμό του παραγόμενου διοξειδίου του θείου (SO_2) με την μέθοδο απορρόφησης στη περιοχή του υπερύθρου (IR).

2. Περίληψη

Ορισμένο βάρος δείγματος ξηρής ιπτάμενης τέφρας αναμιγνύεται με κατάλληλα μέσα (οξειδωτικά και επιταχυντές καύσης), σε χωνευτήριο μιας χρήσης.

Το μίγμα καίγεται, σε ρεύμα οξυγόνου, σε σωληνωτό κλίβανο και σε θερμοκρασία 1350^0 C τουλάχιστον.

Η υγρασία και τα σωματίδια που παράγονται κατά την καύση δεσμεύονται σε κατάλληλες παγίδες (γεμάτες από άνυδρο υπερχλωρικό μαγνήσιο).

Το θείο του δείγματος οξειδώνεται προς οξείδια του θείου τα οποία μαζί με τη περίσσεια οξυγόνου περνούν μέσω κυψελίδας, η οποία διαπερνάται από το ακτινοβολία της πηγής υπερύθρου.

Το διοξείδιο του θείου απορροφά σε συγκεκριμένο μήκος κύματος του φάσματος υπερύθρου. Καθώς τα αέρια διέρχονται μέσω της κυψελίδας, το διοξείδιο του θείου απορροφά ενέργεια, με αποτέλεσμα στον ανιχνευτή υπερύθρου να φθάνει λιγότερη ενέργεια.

Όλη η υπόλοιπη υπέρυθρη ενέργεια εμποδίζεται να φθάσει στον ανιχνευτή με κατάλληλο φίλτρο.

Η απορρόφηση της ενέργειας του φάσματος υπερύθρου μπορεί να αποδοθεί μόνο στο διοξείδιο του θείου. Η συγκέντρωση του είναι ανάλογη της μεταβολής της ενέργειας που φθάνει στον ανιχνευτή.

Η ίδια κυψελίδα χρησιμοποιείται σαν θάλαμος και αναφοράς και μέτρησης. Το ολικό θείο, ως διοξείδιο του θείου ανιχνεύεται σε συνεχή βάση.

3. Πρότυπα Αναφοράς

ASTMD 5016-98

4. Πεδίο Εφαρμογής

Αυτή η μεθοδολογία μπορεί να εφαρμοστεί σε οποιοδήποτε εργαστηριακό προς ανάλυση δείγμα ιπτάμενης τέφρας ασβεστο-αργιλο-πυριτικής σύστασης.

5. Εξοπλισμός

Για την εκτέλεση αυτής της μεθοδολογίας χρειάζεται αυτόματος αναλυτής θείου για τον προσδιορισμό του θείου με τη τεχνική της απορρόφησης στη περιοχή υπερύθρου, που διατίθεται στο εμπόριο από αρκετούς κατασκευαστικούς Οίκους.

Ο αναλυτής θείου θα έχει ενσωματωμένο σωληνωτό φούρνο, θερμαινόμενο ηλεκτρικά ή επαγωγικά, ικανό να αναπτύξει θερμοκρασία 1350^{0}C τουλάχιστον. Λεπτομέρειες ως προς τη δομή τέτοιων αναλυτών και των παρελκομένων αυτών αναφέρονται στα Τεχνικά φυλλάδια των Κατασκευαστικών Οίκων.

Οι αναλυτές αυτοί πρέπει επίσης να έχουν βαθμονομηθεί με τη χρήση επικυρωμένων υλικών αναφοράς (CRM's), έτσι ώστε να καλύπτουν τη περιοχή συγκεντρώσεων του θείου των δειγμάτων τέφρας που αναλύονται.

6. Αντιδραστήρια

Κατά την εκτέλεση αυτής της μεθοδολογίας χρησιμοποιούνται μόνο αντιδραστήρια αναλυτικής καθαρότητας:

- Επιταχυντές καύσης, ανάλογα με τις συστάσεις του κτασκευαστή της συσκευής.
- Οξυγόνο καθαρότητας 99,5 % min.

7. Διαδικασία

7.1 Προετοιμασία της συσκευής

Θα γίνει σύμφωνα με τις οδηγίες του κατασκευαστή.

7.2 Βαθμονόμηση του συστήματος ανίχνευσης υπερύθρων

Θα επιλέγονται Πιστοποιημένα Υλικά Αναφοράς (CRM's) με γνωστές τιμές θείου επί ξηρού, στην περιοχή συγκεντρώσεων των δειγμάτων που θα αναλυθούν. Για την αρχική βαθμονόμηση και τον περιοδικό έλεγχο της καμπύλης απόκρισης του οργάνου (ευθεία γραμμή), απαιτούνται τουλάχιστον τρία πρότυπα υλικά (CRM's) για κάθε περιοχή συγκεντρώσεων του θείου. Δύο από αυτά θα αντιστοιχούν στις ακραίες τιμές συγκέντρωσης του θείου και το τρίτο στο μέσον της αναμενόμενης περιοχής τιμών.

Όταν εκτελείται βαθμονόμηση ενός σημείου θα χρησιμοποιείται πρότυπο υλικό (CRM's) με τιμή θείου υψηλότερη από την αναμενόμενη περιοχή των δειγμάτων που θα αναλυθούν.

7.3 Διαδικασία βαθμονόμησης

Ορισμένη ποσότητα από το κάθε πρότυπο υλικό αναφοράς (CRM's) ξηραίνεται μέχρι σταθερού βάρους και φυλάσσεται σε εργαστηριακό ξηραντήρα.

Η συσκευή βαθμονομείται σύμφωνα με τις οδηγίες του κατασκευαστή, με βάση πέντε αποτελέσματα μετρήσεων για κάθε υλικό αναφοράς, τα οποία θα βρίσκονται μέσα στα όρια αβεβαιότητας της πιστοποιημένης περιεκτικότητας τους σε θείο.

7.4 Περιοδικός έλεγχος απόκρισης συσκευής

Σε τακτά χρονικά διαστήματα ελέγχεται η απόκριση της συσκευής ως προς την αρχική της βαθμονόμηση, με την ανάλυση ενός δείγματος ελέγχρυ. Το δείγμα αυτό μπορεί να είναι ή ένα από τα πιστοποιημένα Υλικά Αναφοράς (CRM's), που χρησιμοποιήθηκε στη βαθμονόμηση της συσκευής, ή οποιοδήποτε άλλο υλικό αναφοράς με πιστοποιημένη περιεκτικότητα σε θείο.

Από τα αποτελέσματα του περιοδικού ελέγχου της συσκευής αποφασίζεται η τυχόν επαναβαθμονόμησή της.

7.5 Ανάλυση δείγματος

Ανυψώνεται η θερμοκρασία του φούρνου στους 1350^{0}C τουλάχιστον, σύμφωνα με τις οδηγίες του κατασκευαστή.

Για δείγματα που περιέχουν μέχρι 5% SO_3 ζυγίζονται 300 mg από το προς ανάλυση ξηρό δείγμα, με ακρίβεια 0,1 mg.

Για δείγματα που περιέχουν περισσότερο από 5% SO_3 ζυγίζονται 140 mg από το προς ανάλυση ξηρό δείγμα, με ακρίβεια 0,1 mg.

Τα δείγμα ζυγίζεται σε χωνευτήριο μιας χρήσης.

Αναμιγνύεται προσεκτικά το δείγμα με τα κατάλληλα μέσα (οξειδωτικά και επιταχυντές καύσης), που προτείνει ο κατασκευαστής.

Τοποθετείται το χωνευτήριο με το δείγμα σε κατάλληλη θέση στη συσκευή, μέσω της οποίας το δείγμα οδηγείται στο φούρνο.

Μετά την ολοκλήρωση της καύσης, σύμφωνα με τη διαδικασία που προτείνει ο κατασκευαστής, η συσκευή δίνει κατ' ευθεία την εκατοστιαία περιεκτικότητα του δείγματος σε τριοξείδιο του θείου SO_3.

8. Υπολογισμοί

Η συσκευή δίνει κατ' ευθεία την εκατοστιαία περιεκτικότητα του δείγματος σε S εκπεφρασμένη σε τριοξείδιο του θείου SO_3.

Παράρτημα Β4α: Προσδιορισμός ελεύθερου οξειδίου του ασβεστίου (CaO) σε δείγματα ιπτάμενης τέφρας

1. Σκοπός

Αυτή η μεθοδολογία περιγράφει τον προσδιορισμό του ελεύθερου οξειδίου του ασβεστίου (CaO) σε δείγματα ιπτάμενης τέφρας με τη μέθοδο της εκχύλισης με κατάλληλο μίγμα οργανικών αντιδραστηρίων.

2. Περίληψη

Ορισμένο βάρος δείγματος ιπτάμενης τέφρας εκχυλίζεται με κατάλληλο μίγμα βουτανοϊκού οξέος και βουτανόλης-2, σε ειδική εργαστηριακή συσκευή, για ορισμένο χρονικό διάστημα.

Το εκχύλισμα, που περιέχει το ελεύθερο οξείδιο του ασβεστίου (CaO), διαχωρίζεται από το αδιάλυτο υπόλειμμα με διήθηση και τιτλοδοτείται με πρότυπο διάλυμα υδροχλωρικού οξέος (HCl) και κατάλληλο δείκτη.

3. Πρότυπα αναφοράς

ΕΛΟΤ ΕΝ 451-1

4. Πεδίο εφαρμογής

Αυτή η μεθοδολογία μπορεί να εφαρμοστεί σε οποιοδήποτε εργαστηριακό προς ανάλυση δείγμα ιπτάμενης τέφρας ασβεστο-αργιλο-πυριτικής σύστασης.

5. Εξοπλισμός

- Αναλυτικός ζυγός ακριβείας με ικανότητα ζύγισης 0,1 mg τουλάχιστον.
- Εργαστηριακό κόσκινο, με διάμετρο οπών 0,063 mm (κατά ISO 565).
- Εργαστηριακός ξηραντήρας, ο οποίος περιέχει ως μέσο προσρόφησης της υγρασίας silica gel (ή άλλο ξηραντικό μέσο).
- Ψυκτήρας με ελικοειδή αναρροή.
- Κωνική φιάλη, χωρητικότητας 250 mL.
- Σωλήνας απορρόφησης γεμάτος με υδροξείδιο του νατρίου (NaOH) επί ενός ανόργανου φορέα, για να προστατεύει το περιεχόμενο της κωνικής φιάλης και του ψυκτήρα από την αντίδραση του με το διοξείδιο του άνθρακα (CO_2) της ατμόσφαιρας.
- Διάταξη ταχείας διήθησης (π.χ. υπό κενό), με χάρτινα φίλτρα μεσαίου πορώδους (διαμέτρου περίπου 0,007 mm)
- Προχοΐδα ακρίβειας 0,05 mL.

6. Αντιδραστήρια

Κατά την εκτέλεση αυτής της μεθοδολογίας χρησιμοποιούνται μόνο αντιδραστήρια αναλυτικής καθαρότητας.

- Βουτανοϊκό οξύ, 3- οξο-εθυλεστέρας (Butanoic acid, 3 oxo-ethyl ester (= ethyl acetoacetate)
- Βουτανόλη - 2 (Butane-2-ol)
- Προπανόλη - 2 (Propane-2-ol)
- Δείκτης βρωμοφαινόλης (bromophenol blue). (Προετοιμάζεται με διαλυτοποίηση 0,1 g δείκτη βρωμοφαινόλης σε 100 mL αιθανόλης).
- Πρότυπο διάλυμα υδροχλωρικού οξέος (HCl), συγκέντρωσης 0,100 M.

7. Διαδικασία

- Κοσκινίζεται αντιπροσωπευτικό ξηρό εργαστηριακό δείγμα, ποσότητας περίπου 100 g (από το κόσκινο των 0,063 mm). Λειοτριβείται, αν χρειάζεται, ώστε όλη η ποσότητα του δείγματος να περάσει από το κόσκινο.
- Ζυγίζεται 1,0 - 1,5 g δείγματος (m g) και μεταφέρεται ποσοτικά στη κωνική φιάλη των 250 mL.
- Προστίθεται το μίγμα εκχύλισης, που αποτελείται- από 12 mL βουτανοϊκού οξέος, 3- οξο-εθυλεστέρα και 80 mL βουτανόλης-2.
- Καλύπτεται αμέσως η φιάλη με τον ψυκτήρα και τον σωλήνα απορρόφησης με το υδροξείδιο του νατρίου (NaOH).
- Βράζεται για 1 ώρα.
- Διηθείται το ζεστό μίγμα, χρησιμοποιώντας τη διάταξη ταχείας διήθησης.
- Ξεπλένεται το ίζημα με προπανόλη-2, μέχρι τελικού όγκου διηθήματος περίπου 50 mL.

ΣΗΜΕΙΩΣΗ: Αν το διήθημα σε αυτή τη φάση είναι θολό απορρίπτεται και επαναλαμβάνεται η εκχύλιση με νέα ποσότητα δείγματος.

- Προστίθενται στο διήθημα μερικές σταγόνες δείκτη βρωμοφαινόλης και τιτλοδοτείται με το πρότυπο διάλυμα υδροχλωρικού οξέος (HCl) (C: 0,100 mol/L), μέχρις αλλαγή χρώματος (σε κίτρινο).
- Καταγράφεται ο όγκος του υδροχλωρικού οξέος (HCl) που χρησιμοποιήθηκε (V mL).

Πλήθος αναλύσεων

Για κάθε εργαστηριακό δείγμα διεξάγονται δύο προσδιορισμοί ελεύθερου CaO.

Αν η διαφορά μεταξύ των δύο προσδιορισμών είναι μεγαλύτερη από το διπλάσιο της τυπικής απόκλισης της επαναληψιμότητας, επαναλαμβάνεται η ανάλυση.

Τελικά λαμβάνονται υπόψη στην έκθεση των αποτελεσμάτων οι δύο προσδιορισμοί με τα πλησιέστερα αποτελέσματα.

8. Υπολογισμοί

- Υπολογίζεται η περιεκτικότητα του δείγματος σε ελεύθερο οξείδιο του ασβεστίου, εκφρασμένη ως % κ. β. ξηρού δείγματος, χρησιμοποιώντας τον τύπο:

$$\%CaO]_{ελεύθερο} = [(28{,}04 x C x V)/(m x 1000)]x100$$

Όπου C: Η συγκέντρωση του πρότυπου διαλύματος του υδροχλωρικού οξέος (HCl), σε mol/1

V: Ο όγκος του υδροχλωρικού οξέος (HCl), που χρησιμοποιήθηκε στην τιτλοδότηση, σε ml

m: Το βάρος του ξηρού δείγματος της ιπτάμενης τέφρας, σε g.

Ο μέσος όρος των δύο προσδιορισμών υπολογίζεται με δύο δεκαδικά ψηφία και το τελικό αποτέλεσμα της περιεκτικότητας στην έκθεση των αποτελεσμάτων δίνεται με ένα δεκαδικό ψηφίο.

Η τυπική απόκλιση της επαναληψιμότητας: 0,02%.

Η τυπική απόκλιση της αναπαραγωγισιμότητας: 0,04%.

9. Συμπληρωματικές πληροφορίες

Σε δείγματα μερικώς ενυδατωμένης ιπτάμενης τέφρας, με αυτή τη μεθοδολογία προσδιορίζεται το άθροισμα του ελεύθερου οξειδίου του ασβεστίου (CaO) και του υδροξειδίου του ασβεστίου ($Ca(OH)_2$).

Παράρτημα Β4β: Προσδιορισμός υδροξειδίου του ασβεστίου $Ca(OH)_2$ σε δείγματα ενυδατωμένης ιπτάμενης τέφρας με θερμοσταθμική ανάλυση.

1. Σκοπός

Η μεθοδολογία αυτή περιγράφει τη θερμική συμπεριφορά της ιπτάμενης τέφρας. Βασιζόμενοι στην αρχή ότι τα στερεά όταν θερμανθούν εμφανίζουν φυσικοχημικά φαινόμενα που συνοδεύονται με μείωση ή αύξηση βάρους, προσδιορίζει στη συγκεκριμένη θερμοκρασία την απώλεια κατά την διάσπαση του υδροξειδίου του ασβεστίου κατά την αντίδραση

$$Ca(OH)_2 \rightarrow CaO + H2O$$

2. Περίληψη

Ορισμένο βάρος ξηρού δείγματος ιπτάμενης τέφρας θερμαίνεται σε ελεγχόμενες συνθήκες (ροή αερίου Ν2, αρχική και τελική θερμοκρασία, ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας) και καταγράφεται η μεταβολή του βάρους του, η θερμοκρασία και ο χρόνος ανάλυσης (θερμοκρασιακή περιοχή διάσπασης 380-450^{o}C)

3. Πρότυπα αναφοράς
ASTM E 1868-97
ASTM E 1953-98
ASTM E 1131-98
ASTM E 473-00, E 1142-97

4. Πεδίο εφαρμογής

Η μεθοδολογία αυτή εφαρμόζεται σε μεγάλο αριθμό στερεών ή μιγμάτων στα οποία όμως το βασικό συστατικό παραμένει σταθερό στην υπό εξέταση θερμοκρασία.

Είναι λοιπόν δυνατή η εφαρμογή της και σε ενυδατωμένες τέφρες προκειμένου να προσδιορίσει την ποσότητα του $Ca(OH)_2$ που υπάρχει στο ελεύθερο CaO που υπολογίζεται σύμφωνα με το Παράρτημα Β4α

5. Εξοπλισμός

Θερμοζυγός, ικανός για την συνεχή καταγραφή της μάζας του δείγματος και της θερμοκρασίας σε συνάρτηση με τον χρόνο αποτελούμενος από:

- Ηλεκτρονικό ζυγό: Το μικρότερο βάρος σε mg καθώς και η ακρίβεια ± μm ορίζεται από τον τύπο του μηχανήματος
- Υποδοχείς του δείγματος: χωνευτήρια και καπάκι από υλικό αδρανές ως προς το δείγμα συνήθως πλατίνα και κατάλληλου σχήματος και όγκου σύμφωνα με τον τύπο του μηχανήματος
- Φούρνο ελεγχόμενης θερμοκρασίας από 25^0C μέχρι 1000^0C με δυνατότητα θέρμανσης $5^0C/min$,
- Σύστημα ελέγχου ατμόσφαιρας του δείγματος: ικανό να παρέχει αδρανές αέριο (συνήθως καθαρό N2 ή Ar) εφοδιασμένο με σύστημα ώστε να παρέχει ροή από 50 μέχρι 100 mL/min με ακρίβεια ± 5mL/min
- Σύστημα μέτρησης της θερμοκρασίας με ακρίβεια ± 0.1 ^0C για την κλίμακα θερμοκρασίας 25-1000^0C
- Χρονοδιακόπτη: ικανό να καταγράφει τον χρόνο με ακρίβεια 0,1 min
- Σύστημα ελέγχου και συντονισμού των δύο προηγουμένων συστημάτων
- Καταγραφικό: για την καταγραφή της θερμοσταθμικής καμπύλης της μάζας και της θερμοκρασίας σε συνάρτηση με τον χρόνο.
- Αντλία ψυκτικού υγρού
- Φιάλη N2

6. Αντιδραστήρια

Κατά την εκτέλεση αυτής της μεθοδολογίας χρησιμοποιούνται μόνο αντιδραστήρια αναλυτικής καθαρότητας:

- $Ca(OH)_2$.
- Άζωτο καθαρότητας κατ' ελάχιστον 99,5 %.

7. Διαδικασία

7.1 Μέτρηση δείγματος

- Ζυγίζεται σύμφωνα με τις οδηγίες του οργάνου η ποσότητα του δείγματος σε χωνευτήριο πλατίνης
- Καθορίζονται οι συνθήκες μέτρησης:

Ρυθμός θέρμανσης: 20^0C / min
$T_{αρχ}$: θερμοκρασία περιβάλλοντος
$T_{τελ}$: 600^0C
Αέριο: N2
Ροή αερίου: 50 mL/min

- Εκτύπωση θερμογραφήματος

Υποσημείωση: βλπ. συμπληρωματικές πληροφορίες

7.2 Μέτρηση τυφλού δείγματος

Για τον έλεγχο του προσδιορισμού τόσο του σημείου έναρξης και τέλους της αντίδρασης όσο και του σημείου μεγίστης μεταβολής απαιτείται να εκτελεσθεί η πειραματική διαδικασία με $Ca(OH)_2$ αναλυτικής καθαρότητας.

7.3 Περιοδικός έλεγχος της μεθοδολογίας

Προκειμένου να ελέγχεται η επίδραση των συστατικών της ιπτάμενης τέφρας κατά την θέρμανση της στη διάσπαση του $Ca(OH)_2$, θα πρέπει σε τακτά χρονικά διαστήματα, σε μετρηθέν δείγμα να προστεθεί γνωστή ποσότης $Ca(OH)_2$, αντιδραστηρίου αναλυτικής καθαρότητας και να προσδιορισθεί η % απώλεια βάρους του νέου δείγματος στην ορισμένη θερμοκρασιακή περιοχή (380-450^0C). Θα πρέπει

$$CaO\% = 3.11\ [M_1 + M_2]$$

όπου:

M_1: % απώλεια βάρους της αρχικής τέφρας στην ορισμένη θερμοκρασιακή περιοχή

M_2: % απώλεια βάρους του προστιθέμενου Ca(OH)2 στην ορισμένη θερμοκρασιακή περιοχή

8. Υπολογισμοί

Το θερμογράφημα όπως φαίνεται και στην εικόνα 1 περιλαμβάνει τη καμπύλη μεταβολής βάρους (1) και τη καμπύλη διαφορικής ανάλυσης (2) (differential thermogravimetry DTG) που αποτελεί την πρώτη παράγωγο της καμπύλης βάρους.

Για τον προσδιορισμό της διάσπασης του $Ca(OH)_2$ ορίζονται:

1. Η θερμοκρασία έναρξης και τέλους της αντίδρασης
2. Η απώλεια βάρους υπολογίζεται με αφαίρεση του βάρους του δείγματος που0 αντιστοιχεί στο σημείο έναρξης (Β1) από το βάρος που αντιστοιχεί στο τέλος της διάσπασης (Β2)

$$ΔΒ = Β1 - Β2$$

Ορισμός της θερμοκρασίας έναρξης και τέλους της θερμοκρασίας:

α. Προσδιορίζεται από την καμπύλη DTG στο σημείο μεγίστου ρυθμού της αντίδρασης

β. Στην καμπύλη μεταβολής βάρους χαράσσεται εφαπτομένη γραμμή στο σημείο πριν ξεκινήσει η αντίδραση

γ. Χαράσσεται εφαπτομένη γραμμή στο σημείο μετά το πέρας της αντίδρασης στην καμπύλη μεταβολής του βάρους

δ. Χαράσσεται εφαπτομένη γραμμή στην καμπύλη βάρους στο σημείο μεγίστου ρυθμού της αντίδρασης που έχει ορισθεί

Η τομή των εφαπτόμενων από τα στάδια β και δ ορίζει το σημείο έναρξης της αντίδρασης

Η τομή των εφαπτόμενων από τα στάδια γ και δ ορίζει το τέλος της διάσπασης.

Η απώλεια βάρους ΔΒ αντιστοιχεί σύμφωνα με την αντίδραση (1) στη ποσότητα του νερού που απομακρύνθηκε. Για την εύρεση της ποσότητος του Ca(OH)2 που υπάρχει στο δείγμα και το οποίο θα εκφρασθεί ως CaO ισχύει:

$$CaO\ στο\ δείγμα = 3.11\ M_1$$

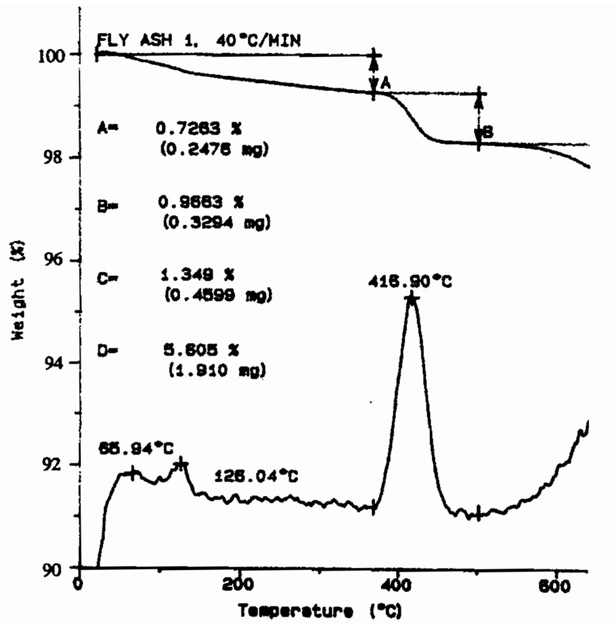
Όπου M_1 g απώλειας βάρους του δείγματος στο σημείο έναρξης και τέλους της αντίδρασης.

9. Συμπληρωματικές πληροφορίες

Οι παράμετροι στην TG, δηλαδή ο ρυθμός θέρμανσης του δείγματος η αρχική και τελική θερμοκρασία του φούρνου, ο χρόνος της ισοθερμοκρασιακής καταπόνησης, το περιβάλλον του αερίου στο φούρνο και η ποσότητα του αναλυομένου δείγματος, είναι σημαντικότατοι για τον προσδιορισμό. Σε οριακές τιμές προδιαγραφών, συνιστάται και η χρήση πλέον αυστηρών συνθηκών, όπως η αντικατάσταση του N_2 ως αερίου περιβάλλοντος με Ar, μείωση του ρυθμού θέρμανσης (10°C / min).

Σε ότι αφορά το βάρος του δείγματος θα πρέπει ν' ακολουθούνται οι οδηγίες που ορίζονται από τον κατασκευαστή του οργάνου ανάλογα με τον υποδοχέα και τον τύπο του μηχανήματος. Θα σημειωθεί, ότι επειδή το μέγεθος αυτό είναι πολύ μικρό, θα εξασφαλισθεί η ομοιογενοποίηση και η αντιπροσωπευτικότητα του δείγματος. Συνιστάται και η προμήθεια λογισμικού για τον συνεχή υπολογισμό της % μεταβολής της μάζας από την αρχική και τον έλεγχο της μεταβολής της μάζας %min. Τα αποτελέσματα εκφράζονται στο δείγμα "ως έχει". Απαιτείται και η βαθμονόμηση της θερμοκρασίας σύμφωνα με το ASTM E 1582 με ρυθμό ανόδου της θερμοκρασίας 1°C/min και με θερμοκρασία μετασχηματισμού κοντινή της ελεγχομένης για τον προσδιορισμό καθώς και των ενδείξεων του χρόνου και της μεταβολής της μάζας σύμφωνα με τις υποδείξεις του κατασκευαστού.

Εικόνα 1. Θερμογράφημα ιπτάμενης τέφρας



Παράρτημα B5a: Διαλυτοποίηση δειγμάτων Ιπτάμενης Τέφρας για αναλύσεις μετάλλων

1. Σκοπός

Περιγράφεται η μεθοδολογία προετοιμασίας δειγμάτων ιπτάμενης τέφρας για αναλύσεις των περιεχομένων μετάλλων με την τεχνική της φασματοφωτομετρίας ατομικής απορρόφησης ή / και του επαγωγικού πλάσματος.

2. Περίληψη

- Ορισμένο βάρος από το δείγμα της ιπτάμενης τέφρας συντήκεται με βόρακα του λιθίου ($Li_2B_4O_7$).

- Το τήγμα του δείγματος με τον βόρακα του λιθίου διαλυτοποιείται πλήρως με αραιό διάλυμα υδροχλωρικού οξέος (HCl).

- Το διάλυμα του δείγματος αναλύεται για τον προσδιορισμό των μετάλλων με φασματοφωτόμετρο ατομικής απορρόφησης ή / και με φασματογράφο επαγωγικού πλάσματος.

3. Πρότυπα αναφοράς

ASTM E 886 - 94, § 1 - 10.

ASTM D 3682 - 96, § 8.3.

4. Πεδίο εφαρμογής

Αυτή η μεθοδολογία μπορεί να εφαρμοστεί σε οποιοδήποτε εργαστηριακό προς ανάλυση δείγμα ιπτάμενης τέφρας ασβεστο-αργιλο-πυριτικής σύστασης.

5. Εξοπλισμός

- Αναλυτικός ζυγός ακριβείας με ικανότητα ζύγισης 0,1 mg.

- Κλίβανος υψηλής θερμοκρασίας με επαρκή εξαερισμό και ικανότητα λειτουργίας σε θερμοκρασίες 1000°C έως 1200°C.

- Χωνευτήριο πλατίνας, χωρητικότητας 35 - 85 mL.

- Θερμαντική πλάκα με μαγνητική ανάδευση, με δυνατότητα ρύθμισης θερμοκρασίας έως 200°C.

- Ογκομετρικές Φιάλες.

6. Αντιδραστήρια

Κατά την εκτέλεση αυτής της μεθοδολογίας χρησιμοποιούνται μόνο αντιδραστήρια αναλυτικής καθαρότητας και απιονισμένο (υπερκαθαρό) νερό.

- Βόρακας του λιθίου ($Li_2B_4O_7$), σε σκόνη (μέσο σύντηξης).

- Πυκνό Υδροχλωρικό οξύ (HCl), πυκνότητας περίπου 1,19 g/cm^3.

- Υδροχλωρικό οξύ (HCl), (5+95).

Προετοιμάζεται με αραίωση 50mL πυκνού υδροχλωρικού οξέος μέχρι όγκου 1000 mL με απιονισμένο νερό.

7. Διαδικασία

7.1 Προετοιμασία δείγματος

Το δείγμα της ιπτάμενης τέφρας λειοτριβείται (αν χρειάζεται), μέχρι μεγέθους σωματιδίων ικανών να περάσουν από κόσκινο No 200 (74μm).

7.2. Σύντηξη του δείγματος

- Ζυγίζεται 0,1 g ± 0,0001 g ξηρού δείγματος, όπως προετοιμάστηκε προηγουμένως, στο χωνευτήριο πλατίνας.

- Προστίθεται 0,5 g βόρακας του λιθίου ($Li_2B_4O_7$).

- Αναμιγνύεται καλά το δείγμα με τον βόρακα του λιθίου ($Li_2B_4O_7$).

- Προστίθεται επιπλέον 0,5 g $Li_2B_4O_7$, έτσι ώστε να καλυφθεί πλήρως το μίγμα του δείγματος με το μέσο σύντηξης.

- Τοποθετείται το χωνευτήριο με το προς σύντηξη μίγμα του δείγματος στον κλίβανο υψηλής θερμοκρασίας, ο οποίος έχει προθερμανθεί στους 1000°C.

Χρόνος παραμονής 15 min στους 1000°C είναι αρκετός για την πλήρη σύντηξη του μίγματος.

- Απομακρύνεται το χωνευτήριο πλατίνας από το φούρνο και αφήνεται να ψυχθεί (στη θερμοκρασία του εργαστηριακού χώρου).

7.3. Διαλυτοποίηση του τήγματος

- Ξεπλένεται προσεκτικά η εξωτερική επιφάνεια του χωνευτηρίου πλατίνας με απιονισμένο νερό, για την απομάκρυνση πιθανόν επιμολύνσεων του διαλύματος του δείγματος.

- Τοποθετείται το χωνευτήριο, σε καθαρό ποτήρι των 250 ή των 400 mL.

- Τοποθετείται ένας καθαρός μαγνητικός αναδευτήρας (επικαλυμμένος με τεφλόν), κατάλληλου μεγέθους, μέσα στο χωνευτήριο πλατίνας.

- Προστίθενται 150 mL υδροχλωρικού οξέος (5+95) στο χωνευτήριο και στο ποτήρι και τοποθετείται αμέσως στη θερμαντική πλάκα με τη μαγνητική ανάδευση.

- Θερμαίνεται το διάλυμα σε θερμοκρασία μόλις κάτω από το σημείο βρασμού και διατηρείται η θέρμανση σ' αυτή τη θερμοκρασία για χρόνο όχι μεγαλύτερο των 30 min υπό σταθερή ανάδευση.

Αυτός ο χρόνος και αυτή η θερμοκρασία είναι επαρκείς για την πλήρη διαλυτοποίηση του τήγματος του δείγματος της ιπτάμενης τέφρας.

ΣΗΜΕΙΩΣΗ: Αν η ανάδευση του διαλύματος δεν διατηρείται σταθερή, μερικά από τα συστατικά του μπορεί να καταβυθιστούν. Σε αυτή την περίπτωση η προετοιμασία του δείγματος πρέπει να επαναληφθεί.

- Απομακρύνεται το ποτήρι από τη θερμαντική πλάκα και αφήνεται να ψυχθεί στη θερμοκρασία του εργαστηριακού χώρου.

- Μεταφέρεται το διάλυμα του δείγματος της ΙΤ σε ογκομετρική φιάλη των 200 mL.

- Ξεπλένεται το χωνευτήριο πλατίνας και το ποτήρι με μικρές ποσότητες υδροχλωρικού οξέος (5+95). Αραιώνεται μέχρι χαραγής (τελικού όγκου 200 mL), πάλι με υδροχλωρικό οξύ (5+95).

7.4 Προετοιμασία τυφλού αντιδραστηρίων - διαδικασίας

- Ζυγίζεται 1 g βόρακας του λιθίου ($Li_2B_4O_7$) στο χωνευτήριο πλατίνας.

- Τοποθετείται το χωνευτήριο με τον βόρακα στον κλίβανο υψηλής θερμοκρασίας, ο οποίος έχει προθερμανθεί στους 1000 °C.

- Ακολουθείται η ίδια διαδικασία σύντηξης και διαλυτοποίησης του τήγματος του βόρακα, όπως περιγράφεται στις παραγράφους 7.2 και 7.3.

7.5 Αναλύσεις Διαλυμάτων

Τα διαλύματα που προετοιμάζονται με αυτή τη μεθοδολογία (του δείγματος και του τυφλού) χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό των εξής στοιχείων (κύριων, δευτερευόντων και ιχνοστοιχείων) τους Ελληνικές ιπτάμενες τέφρες.

Ι. Κύρια και δευτερεύοντα στοιχεία:

Πυρίτιο (Si), Αργίλιο (Al), Σίδηρος (Fe), Ασβέστιο (Ca), Μαγνήσιο (Mg), Κάλιο (K), Νάτριο (Na), Τιτάνιο (Ti) και Μαγγάνιο (Mn).

ΙΙ. Ιχνοστοιχεία:

Βάριο (Ba), Χρώμιο (Cr), Χαλκός (Cu), Νικέλιο (Ni) Κοβάλτιο (Co), Ψευδάργυρος (Zn), Μολυβδαίνιο (Mo) και Βανάδιο (V).

Σημείωση: Για τις αναλύσεις μερικών από τα παραπάνω στοιχεία χρειάζεται κατάλληλη προετοιμασία των διαλυμάτων (π.χ. αραίωση, συμπύκνωση, προσθήκη αντιδραστηρίων ελέγχου παρεμβολών κ.λπ, ανάλογα με την περιεκτικότητα τους στα διαλύματα και τη μεθοδολογία που εφαρμόζεται για τον ποσοτικό προσδιορισμό τους).

8. Συμπληρωματικές Πληροφορίες

- Για τον προσδιορισμό μόνο των κύριων στοιχείων σε δείγματα ιπτάμενης τέφρας μπορεί ο τελικός όγκος αραίωσης του διαλύματος του τήγματος αυτών να είναι μεγαλύτερος από αυτόν που αναφέρεται σε αυτή τη μεθοδολογία (200 mL).

- Εφόσον χρειάζεται αραίωση του διαλύματος του δείγματος για την ανάλυση κάποιου στοιχείου, η αραίωση πραγματοποιείται με διάλυμα υδροχλωρικού οξέος (5+95).

Παράρτημα Β5β: Ανάλυση Al, Ca, Fe, Mg, K, Na Και Si σε Ασβεστούχες Ιπτάμενες Τέφρες Λιγνίτη με Φασματοφωτομετρία Ατομικής Απορρόφησης

1. Σκοπός

Η μεθοδολογία αυτή για τον προσδιορισμό Αργιλίου (Al), Ασβεστίου (Ca), Σιδήρου (Fe), Μαγνησίου (Mg), Καλίου (K). Νατρίου (Na) και Πυριτίου (Si) σε διάλυμα, βασίζεται στην Φασματοφωτομετρία Ατομικής Απορρόφησης (AAS) με άμεση εκνέφωση (AAS με φλόγα):

2. Περίληψη

Στην Φασματοφωτομετρία Ατομικής Απορρόφησης (AAS) με άμεση εκνέφωση, το δείγμα εκνεφούται και ατομοποιείται στη φλόγα. Η ακτινοβολία που εκπέμπεται από την καθοδική λυχνία, της οποίας η κάθοδος αποτελείται από το προς προσδιορισμό στοιχείο, οδηγείται μέσα από τη φλόγα σε ένα μονοχρωμάτορα και κατόπιν στον ανιχνευτή, ο οποίος μετρά το ποσό της ακτινοβολίας που απορροφάται. Η απορρόφηση εξαρτάται από την παρουσία των ελευθέρων μη διεγερμένων ατόμων στη θεμελιώδη κατάσταση, που θα προσεγγίσουν στη φλόγα. Εφόσον το μήκος κύματος της ακτινοβολίας είναι χαρακτηριστικό του μετάλλου που θα προσδιορισθεί, η ενέργεια η οποία θα απορροφηθεί από τη φλόγα φανερώνει το ύψος της συγκέντρωσης του μετάλλου στο δείγμα.

Η προκατεργασία της ιπτάμενης τέφρας με τη μέθοδο της σύντηξης και διαλυτοποίησης είναι απαραίτητη για την πλήρη διαλυτοποίηση των μετάλλων και την πλήρη αποσύνθεση των οργανικών υλικών πριν την ανάλυση, όπως αυτή αναφέρεται στο παράρτημα Β5α

3. Πρότυπα Αναφοράς

ASTM E 885-88 (reapproved 1996)

ASTM D 3682-96

ASTM D 1193 Προδιαγραφές για το νερό που θα χρησιμοποιηθεί ως αντιδραστήριο

2 Annual book of ASTM standards Vol.11.01

4. Πεδίο Εφαρμογής

Μεταλλοκατιόντα σε διάλυμα μπορούν εύκολα να προσδιορισθούν με Φασματοσφωτομετρία Ατομικής Απορρόφησης (AAS). Η μέθοδος είναι απλή, γρήγορη και εφαρμόσιμη σε μεγάλο αριθμό μεταλλοκατιόντων στο ίδιο, μάλιστα, διάλυμα. Το δείγμα της ιπτάμενης τέφρας αναλύεται μετά από κατάλληλη κατεργασία με τη μέθοδο της σύντηξης (παράρτημα Β5α)

5. Εξοπλισμός

- Φασματοφωτόμετρο Ατομικής Απορρόφησης: Απλής ή διπλής δέσμης όργανο, το οποίο έχει βαθμονομημένο μονοχρωμάτορα, φωτοπολλαπλασιαστή ως ανιχνευτή, προσαρμοζόμενο άνοιγμα παραθύρων, εύρος περιοχής μήκους κύματος 190-800 nm και πρόβλεψη για σύνδεση με καταγραφικό.

- Καυστήρας: Θα χρησιμοποιηθεί ο καυστήρας ο οποίος συστήνεται από τον κατασκευαστή του οργάνου. Για μερικά στοιχεία απαιτείται ο καυστήρας ο κατάλληλος για φλόγα πρωτοξειδίου.

- Καθοδικές λυχνίες: Προτιμώνται απλές λυχνίες ενός στοιχείου, αλλά μπορούν να χρησιμοποιηθούν και πολλαπλές λυχνίες. Επίσης μπορούν να χρησιμοποιηθούν λυχνίες ψυχρής καθόδου, εφόσον είναι διαθέσιμες.

- Καταγραφικό
- Βαλβίδες εκτόνωσης πίεσης: Τα αέρια που διοχετεύονται, δηλ. το καύσιμο και το οξειδωτικό, θα παραμένουν σε πιέσεις λίγο υψηλότερες από την ορισμένη πίεση λειτουργίας του οργάνου και αυτό γίνεται με κατάλληλες βαλβίδες.
- Διαχωριστικές χοάνες: 250 mL ή μεγαλύτερες για την εκχύλιση με οργανικούς διαλύτες.
- Υάλινα σκεύη: Όλα τα υάλινα σκεύη, καθώς και τα σκεύη πολυαιθυλενίου, πολυπροπυλενίου ή Teflon συμπεριλαμβανομένων και των δοχείων δειγματοληψίας, θα πλυθούν και θα ξεπλυθούν με νερό, 1:1 HNO_3 - νερό, 1: l HCl - νερό και τέλος με απιονισμένο νερό.
- Υάλινη βοροπυριτική συσκευή απόσταξης

6. Αντιδραστήρια

Σε όλους τους ελέγχους και τις μετρήσεις θα χρησιμοποιούνται αντιδραστήρια αναλυτικής καθαρότητας. Συνιστάται όλα τα αντιδραστήρια να πληρούν τις προδιαγραφές της Επιτροπής Αναλυτικών Αντιδραστηρίων της American Chemical Society, όπου είναι διαθέσιμες τέτοιες προδιαγραφές.

Καθαρότητα του νερού: Εκτός και αν υποδειχθεί διαφορετικά, με τον όρο νερό θα εννοείται αυτό που υπαγορεύεται από τον τύπο II της προδιαγραφής D 1193.

Υπερκαθαρό νερό: Παρασκευάζεται με τη διοχέτευση απεσταγμένου νερού μέσω μίας μικτής κλίνης ιονοεναλλακτικής ρητίνης κατιόντων και ανιόντων.

Χρησιμοποιείται υπερκαθαρό νερό για την προετοιμασία όλων των αντιδραστηρίων, των προτύπων για τη καμπύλη αναφοράς και ως μέσο αραίωσης.

Νιτρικό οξύ (πυκνό): Εάν υπάρχουν ίχνη μετάλλων, απαιτείται απόσταξη του νιτρικού οξέος σε βοροπυριτική συσκευή απόσταξης1 ή άλλως χρησιμοποιείται οξύ καθαρότητας κατάλληλης για οπτικές μεθοδολογίες.

Υποσημείωση 1: Προσοχή, η απόσταξη να πραγματοποιείται σε απαγωγό με προστατευτικό πλέγμα.

Νιτρικό οξύ (1:1): Προετοιμάζεται αραίωση 1:1 με υπερκαθαρό νερό με προσθήκη του πυκνού νιτρικού οξέος σε ίσο όγκο νερού.

Υδροχλωρικό οξύ (1:1): Ετοιμάζεται διάλυμα HCl 1:1, καθαρότητας αντιδραστηρίων και υπερκαθαρό νερό

Πυκνά πρότυπα Αναφέρονται στις επί μέρους παραγράφους της μέτρησης των διαλύματα μετάλλων: μετάλλων.

Πρότυπα καμπύλης Παρασκευάζονται από την αραίωση των πυκνών διαλυμάτων

αναφοράς: ξεκινώντας από το τυφλό και οδηγούμενοι στο υψηλότερης συγκέντρωσης πρότυπο.

Καύσιμο και οξειδωτικό: Εμπορικής καθαρότητας ασετυλίνη είναι γενικά αποδεκτή. Ο αέρας μπορεί να παρέχεται από γραμμή συμπίεσης, εργαστηριακό συμπιεστή ή από οβίδα πεπιεσμένου αέρα. Ως οξειδωτικό χρησιμοποιείται πρωτοξείδιο του αζώτου καθαρότητος > 99.5%

7. Διαδικασία

Διαφορές μεταξύ κατασκευαστών και μοντέλων φασματοφωτομέτρων Ατομικής Απορρόφησης αποτρέπουν τη δημιουργία λεπτομερειακών οδηγιών που να είναι κατάλληλες για κάθε όργανο. Γενικά:

- Επιλέγεται η κατάλληλη καθοδική λυχνία για την ανάλυση και αφήνεται να θερμανθεί για τουλάχιστον 15 min (εκτός και αν χρησιμοποιηθεί σε όργανο διπλής δέσμης).
- Τοποθετείται ο μονοχρωμάτορας του καταλλήλου μήκους κύματος, επιλέγεται το άνοιγμα του παραθύρου του και ορίζεται η ένταση του ρεύματος της καθοδικής λυχνίας, όπως καθορίζεται από τον κατασκευαστή.
- Ανάβει η φλόγα, ρυθμίζεται η ροή του καυσίμου και του οξειδωτικού, προσαρμόζεται ο καυστήρας και η ροή του εκνεφωτή για την μεγαλύτερη % απορρόφηση και σταθερότητα, και ρυθμίζεται το φωτόμετρο.
- Μετρώνται οι σειρές των προτύπων του προς εξέταση στοιχείου και χαράσσεται η καμπύλη αναφοράς σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση των προτύπων και την απορροφητικότητα. Για τα όργανα που διαβάζουν άμεσα το αποτέλεσμα σε συγκέντρωση, η ανάγνωση γίνεται αμέσως. Τα πρότυπα θα μετρώνται κάθε φορά που μετράται μία σειρά δειγμάτων.
- Χάραξη της καμπύλης αναφοράς. Για τα όργανα που δεν έχουν άμεση ανάγνωση της συγκέντρωσης, χαράσσεται η καμπύλη αναφοράς ώστε να καλύπτεται η κατάλληλη περιοχή μέτρησης. Συνήθως, αυτό σημαίνει την παρασκευή προτύπων, τα οποία προκαλούν απορρόφηση από 0 έως 80%. Συνιστάται να μετατρέπεται η επί τοις εκατό ανάγνωση της απορρόφησης σε απορροφητικότητα και να σχεδιάζεται αυτή σε σχέση με τη συγκέντρωση. Η ακόλουθη σχέση χρησιμοποιείται για τη μετατροπή των τιμών απορρόφησης σε απορροφητικότητα:

απορροφητικότητα = log (100%T) = 2 - log (%T),

όπου: %T = 100 - % απορρόφηση

Λόγω του ότι οι καμπύλες είναι συνήθως μη γραμμικές, ειδικότερα σε υψηλές τιμές απορρόφησης, ο αριθμός των προτύπων θα αυξηθεί στο τμήμα αυτό της καμπύλης.

- Μέτρηση του δείγματος όπως έχει προκύψει από τη σύντηξη και τη διαλυτοποίηση που περιγράφεται στο παράρτημα Β5α
- Προετοιμασία τυφλού αντιδραστηρίου
- Ζυγίζεται 1 g βόρακα του λιθίου ($Li_2B_4O_7$) στο χωνευτήριο πλατίνας.
- Τοποθετείται το χωνευτήριο με τον βόρακα στον κλίβανο υψηλής θερμοκρασίας, ο οποίος έχει προθερμανθεί στους 1000^{0}C.
- Ακολουθείται η ίδια διαδικασία σύντηξης και διαλυτοποίησης του τήγματος του βόρακα, όπως περιγράφεται στις παραγράφους 7.2 και 7.3 του παραρτήματος Β5α.
- Μέθοδος της προσθήκης

Η τεχνική συνίσταται στην προσθήκη μικρών γνωστών ποσοτήτων του προς ανάλυση στοιχείου και την μέτρηση της διαφοράς απορρόφησης μεταξύ αυτών και του αρχικού διαλύματος για τον προσδιορισμό της κλίσης της καμπύλης αναφοράς. Εφαρμόζεται όταν το δείγμα, και ειδικότερα η μήτρα, είναι περίπλοκη, οπότε το ιξώδες, η επιφανειακή τάση και τα συστατικά δεν προσομοιάζουν ακριβώς με τα πρότυπα.

Κατά την μέθοδο αυτή ελέγχου, ίσοι όγκοι δείγματος προστίθενται σε ένα τυφλό υπερκαθαρό νερό και σε τρία πρότυπα, τα οποία περιέχουν διαφορετικές γνωστές ποσότητες του προς εξέταση στοιχείου. Ο όγκος του τυφλού και των προτύπων θα είναι ο ίδιος.

Η απορροφητικότητα του κάθε διαλύματος καθορίζεται και σχεδιάζεται η καμπύλη με κάθετο άξονα αυτή και με οριζόντιο τις συγκεντρώσεις των διαλυμάτων. Όταν η γραμμή που θα προκύψει προεκταθεί στη μηδενική

απορρόφηση, το σημείο που τέμνεται ο άξονας φανερώνει τη συγκέντρωση του αγνώστου. Ο άξονας στα αριστερά του διαγράμματος σχεδιάζεται όπως ακριβώς και ο δεξιά, αλλά με αντίθετη κατεύθυνση. Παράδειγμα του σχεδιασμού της καμπύλης δίδεται στην εικόνα 1.

Για την αξιοπιστία των αποτελεσμάτων έχουν εφαρμογή οι ακόλουθοι περιορισμοί:

- Η καμπύλη απορροφητικότητας του δείγματος και των προτύπων θα είναι γραμμική στην περιοχή των συγκεντρώσεων που εξετάζονται.
- Η επίδραση των παρεμβολών δεν θα διαφοροποιείται όσο μεταβάλλεται η αναλογία της προς ανάλυση συγκέντρωσης σε σχέση με τη μήτρα του δείγματος.
- Ο προσδιορισμός θα γίνεται με απαλειφή των φασματικών παρεμβολών

7.1 Αργίλιο

7.1.1 Χαρακτηριστικά

Άριστη περιοχή συγκέντρωσης: 5 σε 50 mg/L χρησιμοποιώντας μήκος κύματος 309,3 nm (βλ. υποσημειώσεις 2 και 3).

Καύσιμο: Ασετυλίνη

Οξειδωτικό: Πρωτοξείδιο αζώτου

Τύπος φλόγας: Πλούσια σε καύσιμο

Ευαισθησία: 1 mg/L

Όρια ανίχνευσης: 0,1 mg/L

Υποσημείωση 2: Μπορούν να χρησιμοποιηθούν και οι ακόλουθες γραμμές φάσματος

308,2 nm Σχετική ευαισθησία 1
396,2 nm Σχετική ευαισθησία 2
394,4 nm Σχετική ευαισθησία 2,5

Υποσημείωση 3: Για συγκεντρώσεις αργιλίου μικρότερες 0,3 mg/L προτείνεται η ατομική απορρόφηση με την τεχνική του φούρνου.

7.1.2 Παρασκευή προτύπων διαλυμάτων

Πυκνό διάλυμα: Με μεγάλη προσοχή ζυγίζεται 1,000 g μεταλλικού αργιλίου (αναλυτικής καθαρότητας) και τοποθετείται σε υάλινο δοχείο. Προστίθενται 15 mL πυκνού HCl στο μέταλλο, το δοχείο σκεπάζεται και θερμαίνεται ελαφρώς. Όταν η διαλυτοποίηση έχει επιτευχθεί, μεταφέρεται όλη η ποσότητα σε ογκομετρική φιάλη 1L και αραιώνεται με υπερκαθαρό νερό μέχρι της χαραγής. 1 mL = 1 mg Al (1000mg/L)

Διάλυμα KCl: Διαλύονται 95 g χλωριούχου καλίου (KCl) σε υπερκαθαρό νερό και αραιώνεται μέχρι 1L.

7.1.3 Παρασκευή αραιώσεων

Παρασκευάζονται οι αραιώσεις από το πυκνό διάλυμα για να χρησιμοποιηθούν για την καμπύλη αναφοράς κατά την διάρκεια της ανάλυσης. Τα πρότυπα για τη καμπύλη αναφοράς θα παρασκευασθούν χρησιμοποιώντας τον ίδιο τύπο οξέος και στις ίδιες συγκεντρώσεις με αυτές που θα μετρηθούν στο δείγμα και επομένως γίνεται χρήση του τυφλού αντιδραστηρίου για τις αραιώσεις. Σε κάθε 100 mL από το πρότυπο, καθώς και στο δείγμα, προστίθενται 2,0 mL διαλύματος KCl.

7.1.4 Παρεμβολές.

Το Al ιονίζεται μερικώς σε φλόγα πρωτοξειδίου-ασετυλίνης. Αυτό το πρόβλημα μπορεί να ελεγχθεί με την προσθήκη ενός μετάλλου από τα αλκάλια (K, 1000 μg/mL) και στα δύο διαλύματα, προτύπου και δείγματος.

7.2 Ασβέστιο

7.2.1 Χαρακτηριστικά

Άριστη περιοχή συγκέντρωσης: Από 0,2 έως 7 mg/L χρησιμοποιώντας μήκος κύματος 422,7nm (βλ. υποσημείωση 4)

Καύσιμο: Ασετυλίνη

Οξειδωτικό: Αέρας

Τύπος φλόγας: Αναγωγική

Ευαισθησία 0,08 mg/L

Όριο ανίχνευσης 0,01 mg/L

Υποσημείωση 4: Η γραμμή φάσματος 239,9nm μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί με σχετική ευαισθησία 120.

7.2.2 Παρασκευή πρότυπων διαλυμάτων

Πυκνό διάλυμα: Δημιουργείται αιώρημα από 1,250 g $CaCO_3$ (αντιδραστήρια αναλυτικής καθαρότητας) που έχουν ξηρανθεί στους 180°C επί 1h, σε υπερκαθαρό νερό και διαλύονται προσεκτικά με όσο το δυνατόν λιγότερο αραιό υδροχλωρικό οξύ. Συμπληρώνεται στα 1000 mL με υπερκαθαρό νερό. 1 mL = 0,5 mg Ca (500 mg/L)

Διάλυμα χλωριούχου λανθανίου: Διαλύονται 29 g La2O3 αργά και σε μικρές ποσότητες, σε 250 mL πυκνού HCl (προσοχή η αντίδραση είναι έντονη). Αραιώνεται σε 500 mL με υπερκαθαρό νερό.

7.2.3 Παρασκευή αραιώσεων

Παρασκευάζονται οι αραιώσεις από το πυκνό διάλυμα για να χρησιμοποιηθούν για την καμπύλη αναφοράς κατά την διάρκεια της ανάλυσης. Τα πρότυπα για τη καμπύλη αναφοράς θα παρασκευασθούν με χρήση του ίδιου τύπου οξέος και στις ίδιες συγκεντρώσεις με αυτές που θα μετρηθούν στο δείγμα και επομένως γίνεται χρήση του τυφλού αντιδραστηρίου για τις αραιώσεις.

Σε κάθε 10 mL όγκου του προτύπου και του δείγματος προστίθεται 1,0 mL διαλύματος χλωριούχου λανθανίου, δηλ. 20 mL προτύπου ή δείγματος + 2mL $LaCl_3$ = 22 mL.

7.2.4 Παρεμβολές

Φωσφορικά, θειικά, καθώς και το Al παρεμβάλλονται και επηρεάζουν τη μέτρηση. Η επίδραση ανάγεται με την προσθήκη λανθανίου (La) στο διάλυμα. Σε χαμηλές συγκεντρώσεις Ca και αν το pH του δείγματος είναι >7, τα πρότυπα διαλύματα καθώς και τα δείγματα θα παρασκευάζονται με αραιό υδροχλωρικό οξύ. Συγκεντρώσεις Mg>1000 mg/L επίσης μπορούν να μειώσουν τις τιμές του Ca. Συγκεντρώσεις μέχρι 500 mg/L Na, K καθώς και NO_3 δεν επηρεάζουν τη μέτρηση.

Η φλόγα ασετυλίνης-πρωτοξειδίου θα επιφέρει 2 έως 5 φορές μεγαλύτερη ευαισθησία και η ανάλυση φαίνεται να είναι ανεξάρτητη από χημικές επιδράσεις.

7.3 Σίδηρος

7.3.1 Χαρακτηριστικά

Άριστη περιοχή συγκέντρωσης: Από 0,3 έως 5 mg/L χρησιμοποιώντας μήκος κύματος 248,3nm (βλ. υποσημειώσεις 5 και 6)

Ευαισθησία 0,12 mg/L

Όριο ανίχνευσης 0,03 mg/L

Καύσιμο: Ασετυλίνη

Οξειδωτικό: Αέρας

Τύπος φλόγας: Οξειδωτική

Υποσημείωση 5: Οι ακόλουθες γραμμές φάσματος μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν:

248,8 nm σχετική ευαισθησία 2
271,9 nm σχετική ευαισθησία 4
302,1 nm σχετική ευαισθησία 5
252,7 nm σχετική ευαισθησία 6 και
372,0 nm σχετική ευαισθησία 10

Υποσημείωση 6: Για συγκεντρώσεις σιδήρου χαμηλότερες από 0,05 mg/L προτείνεται είτε η μεθοδολογία της εκλεκτικής εκχύλισης.

7.3.2 Παρασκευή προτύπων διαλυμάτων

Πυκνό διάλυμα: Ζυγίζεται με προσοχή 1,000 g καθαρού σύρματος σιδήρου (αναλυτικής καθαρότητας) και διαλύεται σε 5 mL επαναπεσταγμένου HNO_3 και το διάλυμα θερμαίνεται, αν χρειαστεί. Όταν η διαλυτοποίηση ολοκληρωθεί, συμπληρώνουμε μέχρι 1 L με υπερκαθαρό νερό. lmL = 1mg Fe (1000 mg/L).

7.3.3. Παρασκευή αραιώσεων

Παρασκευάζονται οι αραιώσεις από το πυκνό διάλυμα για να χρησιμοποιηθούν για την καμπύλη αναφοράς κατά την διάρκεια της ανάλυσης. Τα πρότυπα για τη καμπύλη αναφοράς θα παρασκευασθούν χρησιμοποιώντας τον ίδιο τύπο οξέος και στις ίδιες συγκεντρώσεις με αυτές που θα μετρηθούν στο δείγμα και επομένως γίνεται χρήση του τυφλού αντιδραστηρίου για τις αραιώσεις.

7.4 Μαγνήσιο

7.4.1 Χαρακτηριστικά

Άριστη περιοχή συγκέντρωσης: Από 0,02 έως 0,5 mg/L για μήκος κύματος 285,2 nm (βλ. υποσημείωση 7)

Ευαισθησία 0,007 mg/L

Όριο ανίχνευσης 0,001 mg/L

Καύσιμο: Ασετυλίνη

Οξειδωτικό: Αέρας

Τύπος φλόγας: Οξειδωτική

Υποσημείωση 7: Μπορεί να χρησιμοποιηθεί και η φασματική γραμμή 202,5 nm με σχετική ευαισθησία 25.

7.4.2 Προετοιμασία προτύπων διαλυμάτων της καμπύλης αναφοράς

Πυκνό διάλυμα: Διαλύονται 0,829 g MgO (αντιδραστήρια αναλυτικής καθαρό-τητας) σε 10 mL επαναπεσταγμένου HNO_3 και αραιώνεται σε 1 L υπερκαθαρό νερό. 1 mL = 0,50 mg MgO (500 mg/L).

Διάλυμα χλωριούχου λανθανίου: Διαλύονται 29 g La_2O_3 αργά και σε μικρές ποσότητες, σε 250mL πυκνού HCl (προσοχή η αντίδραση είναι έντονη). Αραιώνεται σε 500 mL με υπερκαθαρό νερό.

7.4.3 Παρασκευή αραιώσεων

Παρασκευάζονται οι αραιώσεις από το πυκνό διάλυμα για να χρησιμοποιηθούν για την καμπύλη αναφοράς κατά την διάρκεια της ανάλυσης. Τα πρότυπα για τη καμπύλη αναφοράς θα παρασκευασθούν με χρήση του ίδιου τύπου οξέος και στις ίδιες συγκεντρώσεις με αυτές που θα μετρηθούν στο δείγμα, και επομένως γίνεται χρήση του τυφλού αντιδραστηρίου για τις αραιώσεις.

Σε κάθε 10 mL όγκου του προτύπου και του δείγματος προστίθεται 1,0 mL διαλύματος χλωριούχου λανθανίου, δηλ. 20 mL προτύπου ή δείγματος + 2 mL $LaCl_3$ = 22 mL.

7.4.4 Παρεμβολές

Οι παρεμβολές που συμβαίνουν από το Al σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες 2mg/L αναιρούνται με την προσθήκη La. Τα στοιχεία Na, K και Ca δεν προκαλούν παρεμβολές σε συγκεντρώσεις μικρότερες από 400mg/L.

7.5 Κάλιο

7.5.1 Χαρακτηριστικά

Άριστη περιοχή συγκεντρώσεων: Από 0,1 έως 2 mg/L χρησιμοποιώντας μήκος κύματος 766,5nm (βλ. υποσημείωση 8)

Ευαισθησία: 0.04mg/L

Όριο ανίχνευσης: 0.01 mg/L

Καύσιμο: Ασετυλίνη

Οξειδωτικό: Αέρας

Τύπος φλόγας: Ελαφρώς οξειδωτική

Υποσημείωση 8: Μπορεί να χρησιμοποιηθεί και η γραμμή φάσματος 404,4. Αυτή η γραμμή έχει σχετική ευαισθησία 500.

7.5.2 Προετοιμασία προτύπων διαλυμάτων της καμπύλης αναφοράς

Πυκνό διάλυμα: Διαλύονται 0,1907g KCl (αναλυτικής καθαρότητας), τα οποία έχει ξηρανθεί στους 110^{0}C, σε υπερκαθαρό νερό και αραιώνεται μέχρι 1L. 1mL=0,10 mg K (100 mg/L).

7.5.3 Παρασκευή αραιώσεων

Παρασκευάζονται οι αραιώσεις από το πυκνό διάλυμα για να χρησιμοποιηθούν για την χάραξη της καμπύλης αναφοράς κατά την διάρκεια της ανάλυσης. Τα πρότυπα για τη καμπύλη αναφοράς θα παρασκευασθούν με χρήση του τύπου οξέος και στις ίδιες συγκεντρώσεις με αυτές που θα μετρηθούν στο δείγμα και επομένως γίνεται χρήση του τυφλού αντιδραστηρίου για τις αραιώσεις.

7.5.4 Παρεμβολές

Στη φλόγα αέρα-ασετυλίνης ή άλλες φλόγες υψηλών θερμοκρασιών (>2800^{0}C), το κάλιο μπορεί να ιονισθεί μερικώς και έμμεσα να επηρεάσει την ευαισθησία απορρόφησης.

Η παρουσία άλλων αλάτων αλκαλίων στο δείγμα μπορεί να ανάγει τον ιονισμό και έτσι να αυξήσει τα αναλυτικά αποτελέσματα. Η επίδραση του ιονισμού του Na που μπορεί να μειώσει το φαινόμενο είναι μικρή εάν η αναλογία Na / K είναι μικρότερη του 10. Οποιαδήποτε αύξηση που οφείλεται στο Na μπορεί να σταθεροποιηθεί προσθέτοντας περίσσεια Na (1000μg/mL) και στο δείγμα και στα διαλύματα των προτύπων. Εάν απαιτείται μεγαλύτερος έλεγχος του ιονισμού, θα πρέπει τότε να γίνει η προσθήκη καισίου (Cs).

Θα ελεγχθούν τυφλά δείγματα από τα αντιδραστήρια για την ύπαρξη K σε αυτά.

7.6 Νάτριο

7.6.1 Χαρακτηριστικά

Άριστη περιοχή συγκεντρώσεων: Από 0,03 έως 1 mg/L, για χρήση μήκους κύματος 589,6 nm (βλ. υποσημείωση 9)

Ευαισθησία 0,015 mg/L

Όριο ανίχνευσης 0,002 mg/L

Καύσιμο: Ασετυλίνη

Οξειδωτικό: Αέρας

Τύπος φλόγας: Οξειδωτική

Υποσημείωση 9: Η γραμμή φάσματος 330,2 nm του νατρίου, η οποία έχει σχετική ευαισθησία 185, προσφέρει ένα σίγουρο δρόμο για την αποφυγή της αραίωσης πυκνών διαλυμάτων Na.

7.6.2 Προετοιμασία προτύπων διαλυμάτων της καμπύλης αναφοράς

Πυκνό διάλυμα: Διαλύονται 2,542 g NaCl (αναλυτικής καθαρότητας), ξηρανθέν στους 140^{0}C, σε υπερκαθαρό νερό και συμπληρώνεται μέχρι 1L. 1 mL = 1mg Na (1000 mg/L).

7.6.3 Παρασκευή αραιώσεων

Παρασκευάζονται οι αραιώσεις από το πυκνό διάλυμα για να χρησιμοποιηθούν για την χάραξη της καμπύλης αναφοράς κατά την διάρκεια της ανάλυσης. Τα πρό-

τυπα για τη καμπύλη αναφοράς θα παρασκευασθούν με χρήση του ίδιου τύπου οξέος και στις ίδιες συγκεντρώσεις με αυτές που θα μετρηθούν στο δείγμα και επομένως γίνεται χρήση του τυφλού αντιδραστηρίου για τις αραιώσεις.

7.6.4 Παρεμβολές

Φλόγες χαμηλής θερμοκρασίας αυξάνουν την ευαισθησία με αναγωγή του ιονισμού του μετάλλου που εύκολα ιονίζεται. Ο ιονισμός μπορεί να ελεγχθεί με προσθήκη Κ (1000 mg/L) και στα πρότυπα, καθώς και στο δείγμα.

7.7 Ολικό Πυρίτιο

7.7.1 Γενικά

Άριστη περιοχή συγκεντρώσεων: Από 5 έως 50 mg/L για μήκος κύματος 251,6 nm.

Καύσιμο: Ασετυλίνη

Οξειδωτικό: πρωτοξείδιο του αζώτου

Τύπος φλόγας: Οξειδωτική

7.7.2 Παρασκευή των προτύπων διαλυμάτων για την χάραξη της καμπύλης αναφοράς

Πυκνό διάλυμα: Πυκνά πρότυπα διαλύματα πυριτίου που κυκλοφορούν στο εμπόριο, τα οποία παρασκευάζονται από πυριτικό νάτριο δεν είναι ικανοποιητικά. Πρότυπο διάλυμα μπορεί να παρασκευασθεί με σύντηξη 0.1070 g υπερκαθαρού SiO_2 με 1g τετραβορικό λίθιο, το οποίον κατόπιν διαλυτοποιείται σε αραιό HCl ή HNO_3 και συμπληρώνεται στα 250 mL με υπερκαθαρό νερό. Αυτό αποτελεί ένα πρότυπο διάλυμα με συγκέντρωση 200 ppm.

Επίσης πρότυπα διαλύματα μπορούν να παρασκευασθούν με σύντηξη και διαλυτοποίηση τεφρών γνωστής και ελεγμένης περιεκτικότητας.

Αραιό υδροχλωρικό οξύ: Αραιώνονται 50 mL πυκνού HCl (ειδ. βάρος. 1.19 g/mL) ή 50 mL πυκνού HNO_3 (ειδ. βάρος 1.42 g/mL) σε 1000 mL.

7.7.3 Παρασκευή αραιώσεων από το πυκνό διάλυμα.

Χρησιμοποιούνται οι ακόλουθοι όγκοι από το πυκνό διάλυμα Si, προστίθεται επίσης και 1 mL πυκνού διαλύματος Al (1000 ppm) και αραιώνονται σε 100 mL με τυφλό διάλυμα

Πυκνό διάλυμα	Si σε mL ppmSi	% SiO_2
25	50	53.5
20	40	42.8
15	30	32.1
10	20	21.4

Τυφλό διάλυμα: Παρασκευάζεται διάλυμα 2g / $Li_2B_4O_7$ σε αραιό οξύ.

Προσδιορισμός: Διαβάζονται οι τιμές απορρόφησης για το τυφλό διάλυμα και τα πρότυπα διαλύματα καθώς επίσης και του δείγματος.

Η % συγκέντρωση δίδεται από τον τύπο:

$$\%SiO_2 = [(C-B) / (A-B) \times N \times 1.07$$

όπου

A= απορροφητικότητα του προτύπου το κοντινότερο στο C

B = απορροφητικότητα του τυφλού

C = απορροφητικότητα του διαλύματος του δείγματος

N = ppm του Si στο πρότυπο

8. Υπολογισμοί

Διαβάζεται η τιμή του μετάλλου σε mg/L από την καμπύλη αναφοράς ή άμεσα από το σύστημα ανάγνωσης του οργάνου. Εάν απαιτείται αραίωση του δείγματος τότε:

mg/L μετάλλου στο δείγμα = A [(C+B)/C]

όπου:

A= mg/L μετάλλου στο αραιωμένο δείγμα από την καμπύλη αναφοράς

B = mL υπερκαθαρού νερού που χρησιμοποιήθηκε για την αραίωση

C = mL δείγματος

Στο ξηρό δείγμα της ιπτάμενης τέφρας:

mg μετάλλου/kg δείγματος = A x V/D

όπου:

A = mg/L μετάλλου στο υπό εξέταση δείγμα από την καμπύλη αναφοράς των προτύπων

V= τελικός όγκος του δείγματος σε mL

D = βάρος ξηρού δείγματος IT σε g

Ο γενικός τύπος ο οποίος μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον υπολογισμό της περιεκτικότητας σε % οξείδια των στοιχείων είναι

$$E = [(C-B)/(A-B)]x(N/M)xFx100$$

όπου:

A= απορροφητικότητα του προτύπου

B= απορροφητικότητα του τυφλού

C= απορροφητικότητα του διαλύματος του δείγματος

N = ppm του στοιχείου στο πρότυπο

M = ppm του στοιχείου στο διάλυμα του δείγματος

F = μετατροπή του στοιχείου στο αντίστοιχο οξείδιο

Σε ότι αφορά στην % επαναληψιμότητα και αναπαραγωγισιμότητα δίδεται ο ακόλουθος πίνακας

Πίνακας: Περιοχές Επαναληψιμότητας και αναπαραγωγισιμότητας για % ξηρή τέφρα

Στοιχεία	Περιοχές συγκέντρωσης	Επαναληψιμότητα	Αναπαραγωγισιμότης
SiO_2	10-60	2.0	4.0
Al_2O_3	5-30	1.0	3.0
Fe_2O_3	5-50	1.0	2.0
CaO	≥2	1.0	1.0
CaO	<2	0.25	0.5
MgO	0.3-10	0.20	0.6
MgO	<2		0.2
Na_20	≥5	0.5	0.7
Na_2O	<5	0.1	0.2
K_2O	0.3 - 3	0.1	0.2

9. Συμπληρωματικές Πληροφορίες

α. Οταν, η περιοχή των συγκεντρώσεων είναι μικρότερη ή μεγαλύτερη των ορίων που καθορίζονται, παρέχεται η δυνατότητα επέκτασης σε χαμηλότερα επίπεδα με διεύρυνση της κλίμακας, προς τα πάνω δε με τη χρήση λιγότερου ευαίσθητου μήκους κύματος είτε ακόμη με στροφή του καυστήρα.

β. Συμπλοκοποίηση - εκχύλιση: Τα όρια ανίχνευσης είναι δυνατόν επίσης να επεκταθούν είτε μέσω της συμπύκνωσης του δείγματος, είτε με τεχνικές εκχύλισης, ή ακόμη και με τους δύο τρόπους.

γ. Καθορισμός των όρων που έχουν εφαρμογή στην μέθοδο:

● Όριο ανίχνευσης

Τα όρια ανίχνευσης μπορούν να εκφρασθούν είτε αναφορικά με την ενόργανη συμμετοχή είτε ως παράμετρος της μεθόδου. Ο περιοριστικός παράγων της πρώτης περίπτωσης, χρησιμοποιώντας όξινα υδατικά πρότυπα, θα είναι ο λόγος του σήματος ως προς τον θόρυβο και ο βαθμός της ανάπτυξης της κλίμακας που χρησιμοποιείται. Ενώ στη δεύτερη περίπτωση επηρεάζεται περισσότερο από το υλικό του δείγματος και τη μεθόδου προετοιμασίας του δείγματος.

Η Scientific Apparatus Makers Association (SAMA) έχει εγκρίνει τους ακόλουθους ορισμούς: Το όριο ανίχνευσης είναι αυτή η συγκέντρωση του στοιχείου που θα έχει απορρόφηση ίση με το διπλάσιο της τυπικής απόκλισης μιας σειράς μετρήσεων ενός διαλύματος, η συγκέντρωση του οποίου είναι ευκρινώς διακριτή υψηλότερα, αλλά κοντά στην απορρόφηση του τυφλού δείγματος.

● Άριστο εύρος συγκέντρωσης

Εύρος οριζόμενο από όρια εκπεφρασμένα σε συγκεντρώσεις, κάτω από τις οποίες θα χρησιμοποιηθεί επέκταση της κλίμακας και πάνω από τις οποίες θα θα χρησιμοποιηθεί καμπύλη διόρθωσης. Το εύρος θα ποικίλει με την ευαισθησία του μηχανήματος και τις συνθήκες λειτουργίας.

● Ευαισθησία

Η συγκέντρωση σε mg μετάλλου ανά L το οποίο παράγει απορρόφηση 1%.

δ. Για την σωστή μέτρηση, επισημαίνεται γενικότερα ότι η παρεμβολή που προκαλεί τα περισσότερα προβλήματα στην AAS συνήθως ορίζεται ως «χημική» και προκαλείται από αδυναμία απορρόφησης ατόμων συνδεδεμένων σε μοριακά συγκροτήματα στη φλόγα.

Αυτό το φαινόμενο μπορεί να παρουσιασθεί όταν η θερμοκρασία της φλόγας δεν είναι επαρκώς υψηλή ώστε να διασπάσει τα μόρια, όπως, για παράδειγμα, στην περίπτωση της παρεμβολής των φωσφορικών ιόντων στο Mg, ή όταν το διιστάμενο άτομο οξειδώνεται αμέσως προς ένωση, η οποία, όμως, δεν διασπάται περαιτέρω στη θερμοκρασία της φλόγας.

Με την προσθήκη λανθανίου μπορεί να ξεπεραστεί η παρεμβολή των φωσφορικών στον προσδιορισμό των Mg, Ca και Ba. Παρομοίως, και η παρεμβολή του Si στον προσδιορισμό του Mn μπορεί να ελαχιστοποιηθεί με την προσθήκη Ca.

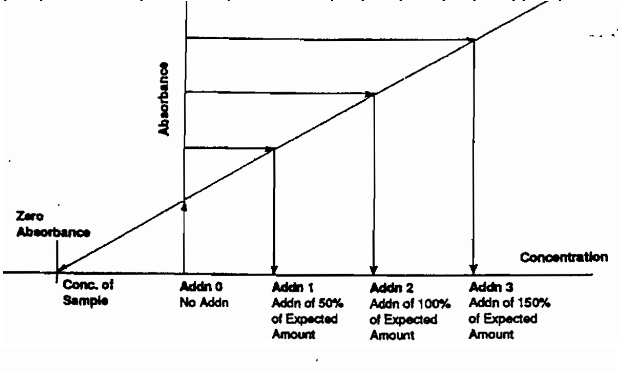
Χημικές παρεμβολές μπορούν, επίσης, να ελαχιστοποιηθούν με την απομάκρυνση του μετάλλου που παρεμποδίζει, από το υλικό. Συμπλοκοποιά μέσα χρησιμοποιούνται τόσο για την αύξηση της ευαισθησίας της ανάλυσης όσο και για την απομείωση και αναγωγή των παρεμβολών.

Μεγάλη συγκέντρωση στο διάλυμα και άλλων στοιχείων από τη διάλυση του δείγματος,τα οποία εκνεφώνονται, μπορούν να καταλήξει σε παρεμβολές από μη ατομικές απορροφητικότητες, όπως η σκέδαση του φωτός. Εάν δεν είναι δυνατή η διόρθωση της απορρόφησης του υποστρώματος, θα επιλέγεται ένα άλλο μήκος κύματος για απορρόφηση. Συνιστάται η εκχύλιση του επιθυμητού προς μέτρηση στοιχείου από τα διαλύματα που περιέχουν μεγάλες συγκεντρώσεις άλλων στοιχείων.

Παρεμβολές ιονισμού παρατηρούνται, όταν η θερμοκρασία της φλόγας είναι αρκετά υψηλή ώστε να προκληθεί η απόσπαση ενός ηλεκτρονίου από ένα ουδέτερο άτομο, παράγοντας ένα θετικό ιόν. Αυτός ο τύπος της παρεμβολής, γενικά, μπορεί να ελεγχθεί με την προσθήκη, τόσο στα πρότυπα διαλύματα όσο και στο διάλυμα του δείγματος, μεγάλης περίσσειας ενός στοιχείου που εύκολα ιονίζεται.

Παρ' όλο που συμβαίνει σπάνια, είναι δυνατό να προκύψουν και φασματικές παρεμβολές, όταν το μήκος κύματος στο οποίο απορροφά ένα στοιχείο, που δεν απαιτείται ο προσδιορισμός του, συμπίπτει με το πλάτος της γραμμής απορρόφησης του προς προσδιορισμό στοιχείου. Το αποτέλεσμα της μέτρησης, τότε, θα είναι λανθασμένα μεγαλύτερο και αυτό οφείλεται στη συμμετοχή του στοιχείου που παρεμβάλλεται στην απορρόφηση. Επίσης, παρεμβολή μπορεί να υπάρξει όταν συντονισθεί ενέργεια από άλλο στοιχείο από πολλαπλή καθοδική λυχνία ή μία μεταλλική πρόσμιξη της καθοδικής λυχνίας και συμπέσει με τη δίοδο της φωτεινής δέσμης στο άνοιγμα του παραθύρου του μονοχρωμάτορα και το ίδιο αυτό στοιχείο υπάρχει στο δείγμα. Αυτός ο τύπος της παρεμβολής μπορεί μερικές φορές να υπερκερασθεί μειώνοντας το εύρος της σχισμής, του παραθύρου του μονοχρωμάτορα.

ε. Σύμφωνα με το πρότυπο ASTM D 3682-92, οι μετρήσεις των στοιχείων Al, Fe, Ca, Mg, Na, και K πραγματοποιούνται με μεθόδους Φασματοφωτομετρίας Ατομικής Απορρόφησης μετά από σύντηξη του δείγματος με τετραβορικό λίθιο και διαλυτοποίηση με HCl. Οι διαφορές που παρουσιάζονται ως προς τις προηγούμενες



Εικόνα 1. Μέθοδος της προσθήκης

Διαφορές	Al	Fe	Ca	Mg	Na	K
Προσθήκη διαλύματος $Li_2B_4O_7$ στο τυφλό	2g/L	0.5g/L	0.5g/L	0.5g/L	0.5g/L	0.5g/L
Προσθήκη διαλύματος $LaCl_3$ στο δείγμα και στα πρότυπα διαλύματα	-	10 mL / 100 mL	10 mL / 100 mL	10 mL / 100 mL	10 mL / 100 mL	10 mL / 100 mL

Παράρτημα Β6: Σταθμικός προσδιορισμός αδιαλύτου υπολείμματος στο υδροχλωρικό οξύ και στο υδροξείδιο του καλίου σε δείγματα ΙΤ

1. Σκοπός

Με την μεθοδολογία αυτή προσδιορίζεται σταθμικά το αδιάλυτο υπόλειμμα της ιπτάμενης τέφρας μετά από κατεργασία της αρχικά με διάλυμα υδροχλωρικού οξέος και στη συνέχεια το υπόλειμμα με διάλυμα υδροξειδίου του καλίου.

2. Περίληψη

Ορισμένο βάρος δείγματος ιπτάμενης τέφρας διαλυτοποιείται με υδροχλωρικό οξύ.

Το αδιάλυτο υπόλειμμα που προκύπτει μετά την διήθηση κατεργάζεται γα σημαντικό χρονικό διάστημα με διάλυμα καυστικού καλίου. Το τελικό αδιάλυτο υπόλειμμα, μετά και την δεύτερη διήθηση, εκπλύνεται πυρώνεται και ζυγίζεται.

3. Πρότυπα αναφοράς

ΕΛΟΤ ΕΝ 196 - 2, § 10.

4. Πεδίο εφαρμογής

Αυτή η μεθοδολογία μπορεί να εφαρμοστεί σε οποιοδήποτε εργαστηριακό προς ανάλυση δείγμα ιπτάμενης τέφρας ασβεστο-αργιλο-πυριτικής σύστασης.

5. Εξοπλισμός

- Αναλυτικός ζυγός ακριβείας με ικανότητα ζύγισης 0,1 mg.
- Κλίβανος υψηλής θερμοκρασίας, φυσικά εξαεριζόμενος και με ικανότητα ρύθμισης θερμοκρασίας τουλάχιστον στους 1000 ^{0}C.
- Εργαστηριακός ξηραντήρας ο οποίος περιέχει άνυδρο υπερχλωρικό μαγνήσιο ($Mg(ClO_4)_2$ ή άλλο αφυγραντικό μέσο).
- Χωνευτήριο πορσελάνης, χωρητικότητας 20 - 25 ml, με κατάλληλο κάλυμμα.
- Ψυκτήρας με ελικοειδή αναρροή.
- Κωνική φιάλη, χωρητικότητας 250 ml.
- Διάταξη ταχείας διήθησης (π.χ. υπό κενό), με χάρτινα φίλτρα μεσαίου πορώδους (διαμέτρου περίπου 0,007 mm)

6. Αντιδραστήρια

Κατά την εκτέλεση αυτής της μεθοδολογίας χρησιμοποιούνται μόνο αντιδραστήρια αναλυτικής καθαρότητας και απιονισμένο νερό.

- Πυκνό υδροχλωρικό οξύ (HC1), πυκνότητας περίπου 1,19 g/cm^3.
- Υδροχλωρικό οξύ (HCl) (1+3).

Προετοιμάζεται με αραίωση 10 mL πυκνού υδροχλωρικού οξέος με 30 mL απιονισμένου νερού.

- Υδροχλωρικό οξύ (HCl) (1+9).

Προετοιμάζεται με αραίωση 10 mL πυκνού υδροχλωρικού οξέος με 90 mL απιονισμένου νερού.

- Υδροξείδιο του καλίου.

Προετοιμάζεται με διάλυση 250 g υδροξειδίου του καλίου σε απιονισμένο νερό και αραίωση του διαλύματος σε ογκομετρική φιάλη 1000 mL.

- Διάλυμα νιτρικού αργύρου ($AgNO_3$).
- Προετοιμάζεται με διάλυση 0,5 g νιτρικού αργύρου ($AgNO_3$) σε απιονισμένο νερό, προσθήκη 10 mL πυκνού νιτρικού οξέος και αραίωση του διαλύματος μέχρι τελικού όγκου 100 mL.

7. Διαδικασία

- Ζυγίζεται 1 g ± 0,05 g (Β g) ξηρού δείγματος ιπτάμενης τέφρας.
- Μεταφέρεται ποσοτικά το δείγμα σε κάψα από πορσελάνη των 200 mL.
- Προστίθενται 25 mL απιονισμένου νερού.
- Ενώ αναδεύεται έντονα το μίγμα του δείγματος με το νερό, προστίθενται 40 mL πυκνού HCl
- Θερμαίνεται το διάλυμα ήπια, μέχρι την πλήρη αποσύνθεση του δείγματος και με συνεχή ανάδευση.
- Ακολουθεί εξάτμιση μέχρι ξηρού σε ατμόλουτρο.
- Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται δύο φορές αφού προστεθούν κάθε φορά 20 mL πυκνού υδροχλωρικού οξέος.
- Μετά την τελευταία εξάτμιση το υπόλειμμα κατεργάζεται με 100 mL αραιού υδροχλωρικού 1+3 και θερμαίνεται.
- Διηθείται το θερμό αδιάλυτο υπόλειμμα του δείγματος, χρησιμοποιώντας φίλτρο κυανής ταινίας (πορώδους 0,45 μm).
- Ξεπλένεται πολύ καλά το φίλτρο με το υπόλειμμα, με ζεστό νερό, μέχρι απουσίας χλωροϊόντων στο νερό έκπλυσης (*).
- Το φίλτρο με το υπόλειμμα τοποθετούνται σε κωνική φιάλη των 250 mL εφοδιασμένη με ελικοειδή ψυκτήρα και προστίθενται 100 mL διαλύματος υδροξειδίου του καλίου.
- Παραμένει το διάλυμα σε ηρεμία 16 ώρες σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.
- Θερμαίνεται το διάλυμα 4 ώρες με αναρροή.
- Διηθείται το αδιάλυτο υπόλειμμα, χρησιμοποιώντας φίλτρο κυανής ταινίας.
- Ξεπλένεται το φίλτρο με το αδιάλυτο υπόλειμμα αρχικά με νερό, στη συνέχεια με 100 mL υδροχλωρικού οξέος 1+9 και τελικά με ζεστό νερό μέχρι απουσίας χλωροϊόντων στο νερό έκπλυσης (*).
- Μεταφέρεται το φίλτρο με το περιεχόμενο του σε προζυγισμένο χωνευτήριο πορσελάνης (Α g) το οποίο έχουμε ήδη πυρώσει, μέχρι σταθερού βάρους (**).
- Ξηραίνεται το χωνευτήριο με το περιεχόμενο του και το τοποθετείται στον κλίβανο υψηλής θερμοκρασίας.
- Ανυψώνεται σταδιακά τη θερμοκρασία ώστε το φίλτρο να τεφροποιηθεί στην οξειδωτική ατμόσφαιρα του φούρνου, χωρίς να αναφλέγει.
- Πυρώνεται το ίζημα στους 975 ± 25 ^{0}C, μέχρι σταθερού βάρους (**).
- Λαμβάνεται το χωνευτήριο από τον φούρνο, τοποθετείται στον εργαστηριακό ξηραντήρα και αφήνεται να ψυχθεί (στη θερμοκρασία του εργαστηριακού χώρου).
- Ζυγίζεται το χωνευτήριο με το αδιάλυτο υπόλειμμα

ΣΗΜΕΙΩΣΗ: Χρόνος πύρωσης περίπου 30 λεπτών είναι αρκετός για την απόκτηση του σταθερού βάρους.

8. Υπολογισμοί

Υπολογίζεται το βάρος του αδιάλυτου υπολείμματος, με χρησιμοποίηση του τύπου:

Αδιάλυτο υπόλειμμα = Γ - Α / Β x 100 (%)

όπου:

Α: είναι το βάρος του άδειου χωνευτηρίου, σε g,

Γ: είναι το βάρος του χωνευτηρίου με το αδιάλυτο υπόλειμμα, σε g και

Β: είναι το βάρος του δείγματος

Τυπική απόκλιση της επαναληψιμότητας: 0,15%

Τυπική απόκλιση της αναπαραγωγιμότητας: 0.18%

9. Συμπληρωματικές πληροφορίες

(*): Έκπλυση φίλτρου και ιζήματος μέχρι απουσίας χλωροϊόντων: Μετά από πολύ καλή έκπλυση αυτών,

συλλέγεται σε δοκιμαστικό σωλήνα μικρή ποσότητα διηθήματος. Προστίθενται μερικές σταγόνες διαλύματος νιτρικού αργύρου ($AgNO_3$).

Αν το διήθημα δεν θολώσει, δεν σχηματίζεται ίζημα χλωριούχου αργύρου (AgCl), επομένως δεν περιέχει χλωροϊόντα.

Αν το διήθημα θολώσει, συνεχίζονται οι εκπλύσεις φίλτρου και ιζήματος και οι περιοδικοί έλεγχοι του διηθήματος με το διάλυμα νιτρικού αργύρου ($AgNO_3$), μέχρι το αποτέλεσμα της δοκιμής να είναι αρνητικό.

(**): Πύρωση μέχρι σταθερού βάρους: Εφαρμόζονται οι διαδικασίες πύρωσης - ψύξης στον εργαστηριακό ξηραντήρα - και ζύγισης, μέχρι η διαφορά μεταξύ δύο διαδοχικών ζυγίσεων να είναι μικρότερη των 0,0005 g.

Παράρτημα Β7: Προσδιορισμός δραστικού πυριτίου

1. Σκοπός

Περιγράφεται η μεθοδολογία προσδιορισμού του δραστικού πυριτίου στην ιπτάμενη τέφρα. Αυτό ορίζεται κατά ΕΛΟΤ ΕΝ 197.1 § 3.2 ως το κλάσμα εκείνο του διοξειδίου του πυριτίου, το οποίο είναι διαλυτό ύστερα από κατεργασία με υδροχλωρικό οξύ (HCl) και ζέον διάλυμα υδροξειδίου του καλίου (KOH).

Υπολογίζεται έμμεσα, με αφαίρεση του ολικού SiO2 από την ποσότητα, που προσδιορίζεται σύμφωνα με το παράρτημα Β5 σε ξηρό δείγμα ιπτάμενης τέφρας, το κλάσμα εκείνο του SiO2 που περιέχεται στο αδιάλυτο υπόλειμμα σε υδροχλωρικό οξύ και υδροξείδιο του καλίου αμφότερα σε ξηρή βάση, το οποίο προσδιορίζεται σύμφωνα με το παράρτημα Β6.

2. Περίληψη

- Ορισμένο βάρος από το δείγμα του αδιαλύτου υπολείμματος της ιπτάμενης τέφρας σε HCl και KOH συντήκεται με βόρακα του λιθίου ($Li_2B_4O_7$).

- Το τήγμα του δείγματος με τον βόρακα του λιθίου διαλυτοποιείται πλήρως με αραιό διάλυμα υδροχλωρικού οξέος (HCl).

- Το διάλυμα του δείγματος αναλύεται για τον προσδιορισμό του πυριτίου με φασματοφωτόμετρο ατομικής απορρόφησης ή/και με φασματογράφο επαγωγικού πλάσματος.

3. Πρότυπα αναφοράς

ASTM E 886-94, § 1-10.

ASTM D 3682 - 96, § 8.3

ASTM E 885-88 (reapproved 1996)

ASTM D 3682-92

4. Πεδίο εφαρμογής

Αυτή η μεθοδολογία μπορεί να εφαρμοστεί σε οποιοδήποτε εργαστηριακό προς ανάλυση δείγμα ιπτάμενης τέφρας ασβεστο-αργιλο-πυριτικής σύστασης.

5. Εξοπλισμός

Εξοπλισμός παραρτήματος Β5α §5, εξοπλισμός παραρτήματος Β5β §5, εξοπλισμός παραρτήματος Β6 §5

6. Αντιδραστήρια

Κατά την μεθοδολογία αυτή χρησιμοποιούνται τα απαιτούμενα αντιδραστήρια αναλυτικής καθαρότητας από τα παραρτήματα Β5α§6, Β5β §6 με πρότυπα για το Si και Β6§6 καθώς επίσης γίνεται χρήση απιονισμένου (υπερκαθαρού) νερού.

7. Διαδικασία

α) Προσδιορισμός ολικού SiO_2:

Ακολουθείται η διαδικασία που περιγράφεται στο παραρτήμα Β5α §7 για την διαλυτοποίηση του δείγματος και Β5β §7.7 για τον ποσοτικό προσδιορισμό του πυριτίου με Φασματοφωτομετρία Ατομικής Απορρόφησης.

β) Προσδιορισμός αδιαλύτου υπολείμματος στο υδροχλωρικό οξύ και στο υδροξείδιο του καλίου:

Ακολουθείται η διαδικασία που περιγράφεται στο παράρτημα Β6§7.

γ) Προσδιορισμός SiO_2 στο αδιάλυτο υπόλειμμα από την κατεργασία της ιπτάμενης τέφρας στο υδροχλωρικό οξύ και στο υδροξείδιο του καλίου:

Ακολουθείται η διαδικασία που περιγράφεται στο παράρτημα Β5α §7 για την διαλυτοποίηση του υπολείμματος μετά την κατεργασία στο υδροχλωρικό οξύ και στο υδροξείδιο του καλίου και τα διαλύματα που προετοιμάζονται με αυτή τη μεθοδολογία (του δείγματος και του τυφλού) χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό του πυριτίου (Si) με φασματοφωτόμετρο ατομικής απορρόφησης σύμφωνα με την Β5β §7.7.

8. Υπολογισμοί

Το δραστικό SiO_2 υπολογίζεται με βάση τον τύπο:

δραστικό SiO_2 = ολικό SiO_2 - ΑΥ/100 x $(SiO_2)_{AY}$

όπου:

ολικό SiO_2= % SiO_2 που υπολογίζεται στην ξηρή ιπτάμενη τέφρα (Παράρτημα 5α και Παράρτημα 5β §7.7)

ΑΥ = % αδιάλυτο υπόλειμμα σε HCl και KOH σε δείγμα ξηρής ιπτάμενης τέφρα (Παράρτημα 6)

$(SiO_2)_{AY}$= % SiO_2 που υπολογίζεται στο αδιάλυτο υπόλειμμα (παρόν παράρτημα)

9. Συμπληρωματικές Πληροφορίες

- Για τον προσδιορισμό του πυριτίου σε δείγματα αδιάλυτου υπολείμματος σε HCl και KOH της ιπτάμενης τέφρας μπορεί ο τελικός όγκος αραίωσης του διαλύματος του τήγματος να είναι μεγαλύτερος από αυτόν που αναφέρεται σε αυτή τη μεθοδολογία (200 mL).

- Εφ' όσον χρειάζεται αραίωση του διαλύματος του δείγματος για την ανάλυση κάποιου στοιχείου, η αραίωση πραγματοποιείται με διάλυμα υδροχλωρικού οξέος (5+95).

Παράρτημα Β 8: Προσδιορισμός υγρασίας σε δείγματα Ιπτάμενης Τέφρας

1. Σκοπός

Αυτή η μεθοδολογία περιγράφει τον προσδιορισμό της υγρασίας σε δείγματα ιπτάμενης τέφρας, στους 105^0 - 110^0C.

2. Περίληψη

Ορισμένο βάρος δείγματος ιπτάμενης τέφρας ξηραίνεται στους 105 - 110^0C, μέχρι σταθερού βάρους.

3. Πρότυπα αναφοράς

ASTM C 311-98b, § 11,12

ΕΛΟΤ ΕΝ 450-1/2001, § 7.

4. Πεδίο εφαρμογής

Αυτή η μεθοδολογία μπορεί να εφαρμοστεί σε οποιοδήποτε εργαστηριακό προς ανάλυση δείγμα ιπτάμενης τέφρας ασβεστο-αργιλο-πυριτικής σύστασης.

5. Εξοπλισμός

- Αναλυτικός ζυγός ακριβείας με ικανότητα ζύγισης 0,1 mg.

- Πυριατήριο, θερμοστατικά ελεγχόμενο με ικανότητα διατήρησης θερμοκρασίας σε 110 ± 5^0C

- Εργαστηριακός ξηραντήρας

6. Αντιδραστήρια

7. Διαδικασία

- Ξηραίνεται στους 105^0 - 110^0C, γυάλινη κάψα, μέχρι σταθερού βάρους (*)

- Ζυγίζεται η κάψα (Α g).
- Μηδενίζεται ο ζυγός, με τη κάψα επάνω στον δίσκο ζύγισης.
- Ζυγίζεται ορισμένο βάρος (Β g) του εργαστηριακού δείγματος της ιπτάμενης τέφρας (μέσα στη κάψα).
- Τοποθετείται η κάψα με το δείγμα στο πυριατήριο, στους 105° -110°C.
- Ξηραίνεται το δείγμα στους 105° -110°C.
- Λαμβάνεται το δείγμα από το πυριατήριο, τοποθετείται στον εργαστηριακό ξηραντήρα και αφήνεται να ψυχθεί (στη θερμοκρασία του εργαστηριακού χώρου).
- Ζυγίζεται η κάψα με το περιεχόμενο της (Γ g).
- Επαναλαμβάνονται οι διαδικασίες ξήρανσης, ψύξης και ζύγισης, μέχρι σταθερού βάρους (*).

8. Υπολογισμοί

Υπολογίζεται η υγρασία, εκφρασμένη ως % κ. β. αρχικού δείγματος, χρησιμοποιώντας τον τύπο:

% υγρασία =100 - [(Γ - Α)/Β] x 100 όπου:

Α: είναι το βάρος της άδειας κάψας, σε g,

Β: είναι το βάρος του προς ανάλυση αρχικού δείγματος, σε g και

Γ: είναι το βάρος της κάψας + του ξηραμένου δείγματος, σε g.

9. Σ υμπληρωματικές πληροφορίες

(*) Ξήρανση μέχρι σταθερού βάρους: Εφαρμόζονται οι διαδικασίες ξήρανσης - ψύξης στον εργαστηριακό ξηραντήρα - και ζύγισης, μέχρις ότου η διαφορά μεταξύ δύο διαδοχικών ζυγίσεων να είναι μικρότερη των 0,0005 g.

ΕΘΝΙΚΟ ΤΥΠΟΓΡΑΦΕΙΟ

ΕΦΗΜΕΡΙΔΑ ΤΗΣ ΚΥΒΕΡΝΗΣΕΩΣ

ΠΕΡΙΦΕΡΕΙΑΚΑ ΓΡΑΦΕΙΑ ΠΩΛΗΣΗΣ Φ.Ε.Κ.

ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ - Βασ. Όλγας 227 **23104 23956**
ΠΕΙΡΑΙΑΣ - Ευριπίδου 63 **210 4135228**
ΠΑΤΡΑ - Κορίνθου 327 **2610 638109**
ΙΩΑΝΝΙΝΑ - Διοικητήριο **26510 87215**
ΚΟΜΟΤΗΝΗ - Δημοκρατίας 1 **25310 22858**
ΛΑΡΙΣΑ - Διοικητήριο **2410 597449**
ΚΕΡΚΥΡΑ - Σαμαρά 13 **26610 89122**
ΗΡΑΚΛΕΙΟ - Πεδιάδος 2 **2810 300781**
ΜΥΤΙΛΗΝΗ - Πλ. Κωνσταντινουπόλεως 1 **22510 46654**

ΤΙΜΗ ΠΩΛΗΣΗΣ ΦΥΛΛΩΝ ΕΦΗΜΕΡΙΔΟΣ ΤΗΣ ΚΥΒΕΡΝΗΣΕΩΣ

Σε έντυπη μορφή

- Για τα Φ.Ε.Κ. από 1 μέχρι 16 σελίδες σε 1 €, προσαυξανόμενη κατά 0,20 € για κάθε επιπλέον οκτασέλιδο ή μέρος αυτού.
- Για τα φωτοαντίγραφα Φ.Ε.Κ. σε 0,15 € ανά σελίδα.

Σε μορφή DVD/CD

Τεύχος	Ετήσια έκδοση	Τριμηνιαία έκδοση	Μηνιαία έκδοση
Α΄	150 €	40 €	15 €
Β΄	300 €	80 €	30 €
Γ΄	50 €	-	-
Υ.Ο.Δ.Δ.	50 €	-	-
Δ΄	110 €	30 €	-

Τεύχος	Ετήσια έκδοση	Τριμηνιαία έκδοση	Μηνιαία έκδοση
Α.Α.Π.	110 €	30 €	-
Ε.Β.Ι.	100 €	-	-
Α.Ε.Δ.	5 €	-	-
Δ.Δ.Σ.	200 €	-	20 €
Α.Ε. - Ε.Π.Ε. και **Γ.Ε.ΜΗ.**	-	-	100 €

- Η τιμή πώλησης μεμονωμένων Φ.Ε.Κ. σε μορφή cd-rom από εκείνα που διατίθενται σε ψηφιακή μορφή και μέχρι 100 σελίδες, σε 5 € προσαυξανόμενη κατά 1 € ανά 50 σελίδες.
- Η τιμή πώλησης σε μορφή cd-rom/dvd, δημοσιευμάτων μιας εταιρείας στο τεύχος Α.Ε.-Ε.Π.Ε. και Γ.Ε.ΜΗ. σε 5 € ανά έτος.

ΠΑΡΑΓΓΕΛΙΑ ΚΑΙ ΑΠΟΣΤΟΛΗ Φ.Ε.Κ.: Τηλεφωνικά: 210 4071010 - fax: 210 4071010 - internet: http://www.et.gr

ΕΤΗΣΙΕΣ ΣΥΝΔΡΟΜΕΣ Φ.Ε.Κ.

Τεύχος	Έντυπη μορφή	Ψηφιακή Μορφή
Α΄	225 €	190 €
Β΄	320 €	225 €
Γ΄	65 €	Δωρεάν
Υ.Ο.Δ.Δ.	65 €	Δωρεάν
Δ΄	160 €	80 €
Α.Α.Π.	160 €	80 €
Ε.Β.Ι.	65 €	33 €

Τεύχος	Έντυπη μορφή	Ψηφιακή Μορφή
Α.Ε.Δ.	10 €	Δωρεάν
Α.Ε. - Ε.Π.Ε. και **Γ.Ε.ΜΗ.**	2.250 €	645 €
Δ.Δ.Σ.	225 €	95 €
Α.Σ.Ε.Π.	70€	Δωρεάν
Ο.Π.Κ.	-	Δωρεάν
Α΄+ Β΄+ Δ΄ + Α.Α.Π.	-	450 €

- Το τεύχος Α.Σ.Ε.Π. (έντυπη μορφή) θα αποστέλλεται σε συνδρομητές ταχυδρομικά, με την επιβάρυνση των 70 €, ποσό το οποίο αφορά τα ταχυδρομικά έξοδα.
- Για την παροχή πρόσβασης μέσω διαδικτύου σε Φ.Ε.Κ. προηγουμένων ετών και συγκεκριμένα στα τεύχη: **α)** Α, Β, Δ, Α.Α.Π., Ε.Β.Ι. και Δ.Δ.Σ., η τιμή προσαυξάνεται, πέραν του ποσού της ετήσιας συνδρομής του 2007, κατά 40 € ανά έτος και ανά τεύχος και **β)** για το τεύχος Α.Ε.-Ε.Π.Ε. & Γ.Ε.ΜΗ., κατά 60 € ανά έτος παλαιότητας.

* Η καταβολή γίνεται σε όλες τις Δημόσιες Οικονομικές Υπηρεσίες (Δ.Ο.Υ.). Το πρωτότυπο διπλότυπο (έγγραφο αριθμ. πρωτ. 9067/28.2.2005 2η Υπηρεσία Επιτρόπου Ελεγκτικού Συνεδρίου) με φροντίδα των ενδιαφερομένων, πρέπει να αποστέλλεται ή να κατατίθεται στο Εθνικό Τυπογραφείο (Καποδιστρίου 34, Τ.Κ. 104 32 Αθήνα).

* Σημειώνεται ότι φωτοαντίγραφα διπλοτύπων, ταχυδρομικές Επιταγές για την εξόφληση της συνδρομής, δεν γίνονται δεκτά και θα επιστρέφονται.

* Οι οργανισμοί τοπικής αυτοδιοίκησης, τα νομικά πρόσωπα δημοσίου δικαίου, τα μέλη της Ένωσης Ιδιοκτητών Ημερησίου Τύπου Αθηνών και Επαρχίας, οι τηλεοπτικοί και ραδιοφωνικοί σταθμοί, η Ε.Σ.Η.Ε.Α., τα τριτοβάθμια συνδικαλιστικά Όργανα και οι τριτοβάθμιες επαγγελματικές ενώσεις δικαιούνται έκπτωσης πενήντα τοις εκατό (50%) επί της ετήσιας συνδρομής (τρέχον έτος + παλαιότητα).

* Το ποσό υπέρ Τ.Α.Π.Ε.Τ. [5% επί του ποσού συνδρομής (τρέχον έτος + παλαιότητα)], καταβάλλεται ολόκληρο (Κ.Α.Ε. 3512) και υπολογίζεται πριν την έκπτωση.

* Στην Ταχυδρομική συνδρομή του τεύχους Α.Σ.Ε.Π. δεν γίνεται έκπτωση.

Πληροφορίες για δημοσιεύματα που καταχωρούνται στα Φ.Ε.Κ. στο τηλ.: 210 5279000.
Φωτοαντίγραφα παλαιών Φ.Ε.Κ.: Μάρνη 8 τηλ.: 210 8220885, 210 8222924, 210 5279050.
Οι πολίτες έχουν τη δυνατότητα ελεύθερης ανάγνωσης των δημοσιευμάτων που καταχωρούνται σε όλα τα τεύχη της Εφημερίδας της Κυβερνήσεως πλην εκείνων που καταχωρούνται στο τεύχος Α.Ε.-Ε.Π.Ε και Γ.Ε.ΜΗ., από την ιστοσελίδα του Εθνικού Τυπογραφείου (www.et.gr).

Οι υπηρεσίες εξυπηρέτησης πολιτών λειτουργούν καθημερινά από 08:00 μέχρι 13:00

02005511804070032

ΑΠΟ ΤΟ ΕΘΝΙΚΟ ΤΥΠΟΓΡΑΦΕΙΟ
ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΟΥ 34 * ΑΘΗΝΑ 104 32 * ΤΗΛ. 210 52 79 000 * FAX 210 52 21 004
ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΔΙΕΥΘΥΝΣΗ: http://www.et.gr – e-mail: webmaster@et.gr